

**SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON METALL-
POLYMERKOMPLEXEN UND MAGNETISCHE
UNTERSUCHUNGEN VON METALLKOMPLEXEN
DER 3D-ÜBERGANGSMETALLE**

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

eingereicht von
Diplom-Ingenieur Rüdiger Werner
aus Rödermark

Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Haase
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-F. Klein
Tag der Einreichung:	15. Februar 2000
Tag der mündlichen Prüfung	17. April 2000

Darmstadt 2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Haase in der Zeit von April 1995 bis November 1999 angefertigt.

Die Behauptung, wissenschaftliche Forschung vollziehe sich zunehmend in der interdisziplinären Zusammenarbeit von Arbeitsgruppen unterschiedlichster Fachrichtungen und werde immer internationaler, ist in den letzten Jahren so oft von unterschiedlichen Interessengruppen manifestiert worden, dass sie zur Phrase verkommen ist. Für mich war es faszinierend im Rahmen meiner Doktorarbeit zu erfahren, dass diese Plattitüde Wirklichkeit werden kann. So wäre diese Arbeit ohne die Mithilfe anderer Personen über Fach- und Landesgrenzen hinweg nicht zustande gekommen.

- Herrn Prof. Dr. W. Haase danke ich für die interessante, abwechslungsreiche Themenstellung, für seinen Mut, mich meinen eigenen Weg bei deren Bearbeitung gehen zu lassen, für die Möglichkeit, mit so unterschiedlichen internationalen Forschergruppen zusammenarbeiten zu dürfen sowie für seine hilfreiche Förderung und Unterstützung meiner Person und dieser Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Eduardo Soto Bustamante möchte ich für seine tatkräftige Unterstützung bei vielen Problemen der Synthese und Charakterisierung der Metallopolymere sowie seine allzeit hilfreichen Ratschläge danken.
- Ohne die freundliche technische sowie theoretische Hilfestellung von Herrn Dr. Larc Tröger, Herrn Dr. Josef Feldhaus und Herrn Dr. Marcus Tischer (HASYLAB am DESY, Hamburg) wäre die Aufnahme der EXAFS-Spektren nicht möglich gewesen. Frau Dr. Nicole Hildebrandt möchte ich dafür danken, dass sie mich in das für mich neue Gebiet der Analyse der EXAFS-Spektren eingeführt hat.
- Die Lösung der Kristallstruktur zweier Verbindungen wurde von Frau Ingrid Svoboda im Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt durchgeführt. Dafür und für ihre ständige Diskussionsbereitschaft möchte ich ihr danken.
- Einige temporäre Arbeitskreismitglieder sowie Studenten im Praktikum haben an Teilen der Synthese bzw. der Charakterisierung der Metallopolymere mitgewirkt. Stellvertretend möchte ich Herrn Dr. Tarek Akel sowie Herrn Dipl.-Ing. Christian Keil für ihre Hilfe danken.

- Herrn Prof. Roman Boca (Slovakian Technical University, Bratislava) gilt mein Dank für die Überlassung mehrerer Substanzproben. Ohne seine Mithilfe und Diskussionsbereitschaft wäre die ausführliche magnetische Charakterisierung der *Spin-Crossover* Komplexe nicht möglich gewesen.
- Herrn Prof. Bernt Krebs, Herrn Dr. Bernhard Eulerling, Herrn Dr. Michael Schmidt, Herrn Dr. Roberto Than (Anorganisch Chemisches Institut der Universität Münster), Herrn Prof. Ademir Neves (Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, Brasilien) sowie Herrn Prof. Kamalaksha Nag (Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta) danke ich für die freundliche Überlassung mehrerer Substanzproben.
- Alle in dieser Arbeit vorgestellten Magnetisierungs- und AC-Suszeptibilitätsmessungen wurden von Herrn Dipl.-Ing Karsten Falk durchgeführt, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.
- Herrn Dipl.-Ing Stefan Großmann möchte ich für seine stete Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen aller Art danken.
- Ein unbekanntes Gebiet verlangt am Anfang die Unterstützung einer erfahrenen Person. Herrn Dr. Ing. Klaus Griesar gilt deshalb mein Dank für seine Einführung in die Magnetochemie sowie seine Hilfeleistungen bei Problemstellungen.
- Die Synthese und Charakterisierung neuer chemischer Verbindungen erfordert ein anderes Spektrum an Kenntnissen und Fähigkeiten als die Diagonalisierung einer Energiematrix. Freimütig räume ich ein, dass ich mehr der erstgenannten Herausforderung zugeneigt bin und meine Fähigkeiten zur Lösung umfangreicher mathematisch-physikalischer Problemstellungen begrenzt sind. Daher gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Sergei Ostrovsky für seine selbstlose Beihilfe auf diesem schwierigen Feld.
- Allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für die gute Atmosphäre sowie die gegenseitige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft danken, die zum Gelingen dieser Arbeit sicher nicht unerheblich beigetragen hat.

*„Aber rühmen wir nicht nur den Weisen
Dessen Name auf dem Buche prangt !
Denn man muss dem Weisen seine Weisheit erst entreißen.
Darum sei den anderen auch gedankt:
Sie haben sie ihm abverlangt.“*

adaptiert aus B. Brecht: „Legende von der Entstehung des Buches Taoteking
auf dem Weg des Laotse in die Immigration“

Für Katja und Ann-Kathrin

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	GRUNDLAGEN	5
2.1	Magnetische Eigenschaften	5
2.1.1	Magnetisches Moment und Magnetisierung	5
2.1.1	Die isotrope Austauschwechselwirkung	7
2.1.1	Die Nullfeldaufspaltung und andere relevante Wechselwirkungen	11
2.1.1	Magnetismus von Seltenerd-Verbindungen	13
2.1.1	Kooperativer Magnetismus	15
2.1.1	Austauschwechselwirkung in linearen Ketten	19
2.1.1	Low-Spin–High-Spin–Übergänge	24
2.1.1	Statische und dynamische magnetische Suszeptibilität	29
2.1.1	Ermittlung der Austauschparameter	31
2.2	Flüssigkristalline Phasen und ihre Charakterisierung	34
2.2.1	Die flüssigkristallinen Phasen	34
2.2.2	Bestimmung mit dem Polarisationsmikroskop	38
2.2.3	Bestimmung mittels Röntgenbeugungsmethoden	39
2.3	Metallomesogene	42
2.3	Polymere	49
2.4.1	Synthese und Polymercharakterisierung	49
2.4.2	Metallopolymere	51
2.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	56
3.	EXPERIMENTELLES	65
3.1	Untersuchte Verbindungen	65
3.2	Synthese und Charakterisierung der Metallopolymere	70
3.2.1	Synthese und Charakterisierung der Monomere	71
3.2.2	Synthese und Charakterisierung der Polymere	78
3.2.3	Synthese und Charakterisierung der komplexierten Monomere	81
3.2.4	Synthese und Charakterisierung der komplexierten Polymere	85
3.3	Röntgenstrukturanalysen	94
3.4	EXAFS-Untersuchungen	94
3.5	Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode	96
3.6	AC-Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen	99
3.7	Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen	100

4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SYNTHESE UND DER CHARAKTERISIERUNG DER METALLOPOLYMERE -----	101
4.1	Grundlegendes -----	101
4.2	Synthese und Charakterisierung der monomeren und polymeren Liganden -----	103
4.2.1	Synthese und Charakterisierung der Monomere -----	103
4.2.2	Synthese und Charakterisierung der Polymere -----	109
4.3	Synthese und Charakterisierung der komplexierten Monomere -----	116
4.3.1	Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der komplexierten Monomere -----	116
4.3.2	Phasencharakterisierung der komplexierten Monomere -----	117
4.3.3	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ -----	121
4.3.4	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ -----	125
4.3.5	Magnetische Eigenschaften der komplexierten Monomere -----	128
4.3.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie -----	131
4.4	Synthese und Charakterisierung der Kupfer-Metallopolymere -----	135
4.4.1	Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der Kupfer-Metallopolymere -----	135
4.4.2	Magnetische Eigenschaften der Kupfer-Metallopolymere -----	137
4.4.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie -----	146
4.5	Synthese und Charakterisierung der Nickel-Metallopolymere -----	149
4.5.1	Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der Nickel-Metallopolymere -----	149
4.5.2	Magnetische Eigenschaften der Nickel-Metallopolymere -----	152
4.6	Synthese und Charakterisierung der Seltenerd-Metallopolymere -----	167
4.6.1	Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der Seltenerd-Metallopolymere -----	167
4.6.2	Magnetische Eigenschaften der Seltenerd-Metallopolymere -----	172
4.6.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie -----	175
4.7	Diskussion -----	179

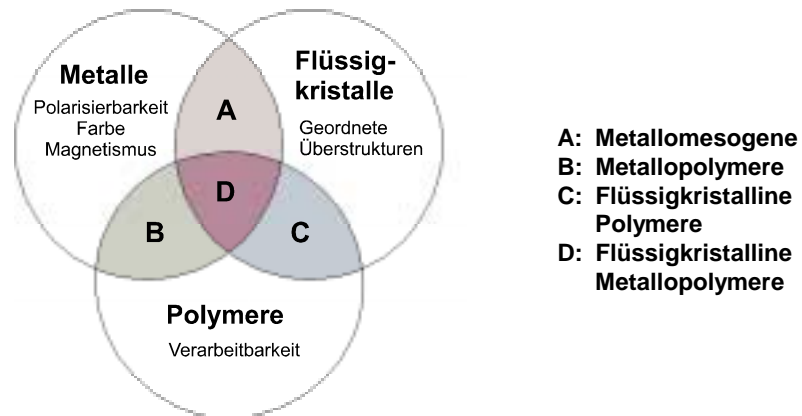
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN FE(II)-SPIN-CROSSOVER-KOMPLEXEN-----	181
6.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN DINUKLEAREN SAUERSTOFF-VERBRÜCKTEN FE(III)-KOMPLEXEN -----	203
6.1	Magnetische Eigenschaften -----	203
6.1	Magnetostrukturelle Korrelationen für hydroxy-, alkoxy-, und phenoxyverbrückte dinukleare Fe(III)-Komplexe -----	209
7.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN DINUKLEAREN NICKEL(II)-, COBALT(II)- UND HETERODINUKLEAREN NICKEL(II)-COBALT(II)-KOMPLEXEN -----	223
8.	ZUSAMMENFASSUNG -----	239
9.	LITERATUR -----	243
	ANHANG -----	261

1. Einleitung

Flüssigkristalle können bezüglich ihres Molekulargewichtes in zwei Kategorien unterteilt werden: niedermolekulare Flüssigkristalle und flüssigkristalline Polymere. Die Hauptaktivitäten in der gegenwärtigen Forschung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Polymere - und wohl auch in naher Zukunft - konzentrieren sich sowohl in der Industrie als auch im akademischen Bereich auf die Ausnutzung deren Potentials für technische Anwendungen: Einige dieser Materialien zeigen nennenswerte Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen Thermoplasten, wie z.B. höhere chemische Beständigkeit, geringere Entzündlichkeit, exzellente mechanische Eigenschaften, vergleichsweise geringe thermische Ausdehnung, Einsetzbarkeit in breiten Temperaturbereichen und einfachere Verarbeitungsmöglichkeiten. All diese möglichen Eigenschaften machen flüssigkristalline Polymere zu einer attraktiven Substanzgruppe für viele Bereiche der Technik.

Wissenschaftlicher Fortschritt wird oftmals in den Grenzbereichen zwischen einzelnen Disziplinen erzielt. Der größte Teil der Flüssigkristallforschung hatte sich anfangs auf rein organische Materialien konzentriert. Doch bald wurde erkannt, dass der Einbau von Metallzentren, d.h. die Kombination von angewandter organischer und anorganischer Chemie, nicht nur die strukturellen Variationsmöglichkeiten um ein Vielfaches erhöht. Deshalb hat in den vergangenen zwei Jahrzehnten eine wachsende Zahl von Forschungsgruppen ihre Aufmerksamkeit auf metallhaltige Flüssigkristalle - die sogenannten Metallomesogene - gelenkt. Die Einführung von Metallatomen eröffnet der Flüssigkristallchemie und -physik eine ganze Reihe weiterer interessanter Perspektiven. Zum einen resultiert aus der großen Fülle der in der Organometall- und Komplexchemie bekannten Geometrien eine beachtliche Erweiterung der Strukturvariationen. Zum anderen können Metallzentren eine ganze Reihe neuer Eigenschaften in die Partnerschaft mitbringen wie z.B. Farbigkeit, Polarisierbarkeit und Paramagnetismus. Diese an das Vorhandensein eines Metallatoms gebundenen Eigenschaften haben hohe Erwartungen bezüglich neuer Anwendungsmöglichkeiten für diese Substanzgruppe geweckt. Die Gründe, weshalb man Metallzentren mit flüssigkristallinen Verbindungen verknüpft, sind vielfältig und reichen von der intellektuellen Neugier, d.h. der Frage wie wohl die Eigenschaften dieser faszinierenden Kombination sein könnten, bis hin zu anwendungstechnischen Aspekten wie der Synthese neuartiger Substanzen für die molekulare Elektronik, neuer elektrischer oder magnetischer Schalter, neuartiger Leiter oder optischer Materialien.

Metallhaltige flüssigkristalline Polymere integrieren die positiven Eigenschaften von Flüssigkristallen, von Polymeren und von Metallen (siehe Schema); ihre physikalischen Eigenschaften sind von besonderem Interesse. Mesogene Metallopolymere sind eine neue Herausforderung für das interdisziplinäre Gebiet der Materialwissenschaft.



Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der strukturellen und magnetischen Charakterisierung gezielt synthetisierter Metallopolymere mit potentiell flüssigkristallinen Eigenschaften. Um interessante magnetische Eigenschaften zu implementieren, ist sowohl die Wahl der Metallzentren als auch die Wahl der Liganden entscheidend. Paramagnetische Metallopolymere lassen sich nur bei Verwendung von Metallen mit mindestens einem ungepaarten Elektron und teilweise nur in tetraedrischer oder oktaedrischer Koordinationsgeometrie erhalten. Eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen mehreren Spinzentren lässt sich nur dann verwirklichen, wenn die Abstände der einzelnen Metallzentren zueinander relativ klein und verbrückende Elemente vorhanden sind. Diese letztgenannten Bedingungen lassen sich bei Seitenkettenpolymeren weit besser realisieren als bei Hauptkettenpolymeren.

Im Einzelnen sollten die folgenden Fragestellungen bearbeitet werden:

- Synthese und Charakterisierung von Kupfer- und Nickel- Schiff-Base-Seitenkettenpolymeren. Die postulierte Struktur der Verbindungen lässt eine Anordnung der Metallzentren in linearen Ketten und somit magnetische Austauschkopplung möglich erscheinen.
- Synthese und Charakterisierung von Lanthanoid- Schiff-Base- Seitenkettenpolymeren. Die Einführung von bekannterweise stark anisotropen Metallionen der Lanthanoidreihe sollte zu starker magnetischer Anisotropie und damit zu leichter Orientierbarkeit der Metallopolymere im Magnetfeld führen. Auch koordinationschemische Fragestellungen sollten in diesem Zusammenhang untersucht werden
- Synthese und Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der Monomer- und Polymerliganden. Durch gezielte Variation der Liganden sollen möglichst niedrige Phasenübergangstemperaturen realisiert werden.
- Synthese und strukturelle Charakterisierung von flüssigkristallinen niedermolekularen Metallkomplexen mit dem Ziel, ihre Eigenschaften mit denen der polymeren Analoga vergleichen zu können.

Auch im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit stehen die magnetischen Eigenschaften von Metallkomplexen im Vordergrund. In drei ausgewählten Kapiteln wird die Vielfalt dieser Thematik dargelegt und es werden aktuelle Problemstellungen auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus angegangen.

Ein wichtiges Ziel sowohl von Koordinationschemikern als auch von Biochemikern ist die Voraussagbarkeit der physikalischen Eigenschaften von Metallkomplexen. Durch den Vergleich der magnetischen Eigenschaften einer Reihe strukturell ähnlicher Komplexe können in einigen Fällen Zusammenhänge zwischen magnetischen und strukturellen Parametern gefunden werden. Fehlen Strukturdaten - wie bei Metalloproteinen oftmals der Fall - können damit nach Bestimmung der magnetischen Parameter Strukturmodelle aufgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollte eine solche magneto-strukturelle Korrelation für alkoxo-, phenoxo-, und hydroxo-verbrückte zweikernige Eisen(III)-Komplexe etabliert werden.

Die magnetischen Eigenschaften polynuklearer Übergangsmetallkomplexe sind immer dann recht einfach zu bestimmen, wenn reine Spin-Spin Wechselwirkung vorliegt. Ist der Bahndrehimpuls des entsprechenden Metallzentrums jedoch nicht mehr vernachlässigbar, wird die quantitative Bestimmung der Beiträge der einzelnen Wechselwirkungen zur elektronischen Struktur - d.h. im einzelnen u.a. Austauschwechselwirkung, Spin-Bahn-Kopplung und Nullfeldaufspaltung - beliebig kompliziert. Diese Schwierigkeit beginnt beim Nickel(II)-Ion und stellt insbesondere bei der Beschreibung von Komplexen, die Cobalt²⁺ als Zentralion enthalten, ein großes und ungelöstes Problem dar.

Durch detaillierte magnetische Untersuchungen an dinuklearen Nickel(II)-Nickel(II), Nickel(II)-Cobalt(II) und Cobalt(II)-Cobalt(II) Komplexen ähnlicher Struktur sollten Beiträge zur Lösung dieses Problems geliefert werden

Auch rein paramagnetisches Verhalten kann für technische Anwendungen interessant sein, z.B. dann, wenn ein thermisch induzierter reversibler Übergang von einem *Low-Spin* zu einem *High-Spin* Zustand vorliegt. Insbesondere in der Gruppe der Eisen(II)-Komplexe sind eine Reihe von Vertretern bekannt, die solch einen *Spin-Crossover* zeigen. Wenig bekannt ist indes, welche Voraussetzungen für das Auftreten dieses Verhaltens vorhanden sein müssen und wie sich durch gezielte synthetische Variation die Übergangstemperatur sowie die Form und Art des Übergangs beeinflussen bzw. steuern lassen.

Durch magnetische Untersuchungen einer Reihe von Eisen(II)-Komplexen soll zum einen der Spinübergang selbst charakterisiert werden, zum anderen aber soll dazu beigetragen werden, dieses interessante physikalische Phänomen besser zu verstehen.

2. GRUNDLAGEN

2.1 Magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften von Metallkomplexen unterscheiden sich in der Regel stark von denen der Metalle, Legierungen und anorganischen Ionenkristallen. Metallkomplexe stellen im Normalfall magnetisch verdünnte Systeme mit geringen Spinkonzentrationen dar, bei denen intramolekulare Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften bestimmen. Hierfür wurde der Begriff „Molekularer Magnetismus“ geprägt. Im Folgenden sollen dessen Grundlagen dargelegt werden. Nur in wenigen Fällen, in denen es zu Überlappungen kommt, werden auch magnetische Eigenschaften von Festkörpern in die Betrachtungen mit einbezogen.

2.1.1 Magnetisches Moment und Magnetisierung

Bewegte elektrische Ladungen induzieren ein magnetisches Dipolmoment. Infolge ihres Eigendrehimpulses \vec{S} besitzen ungepaarte Elektronen deshalb ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$; entsprechende Verbindungen verhalten sich paramagnetisch und werden in ein Magnetfeld hineingezogen.

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{S} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.1.1)$$

Der Landé-Faktor g beträgt für das freie Elektron 2.0023. μ_B ist das Bohr'sche Magneton und wird als Einheit des magnetischen Momentes verwendet.

Verbindungen mit ausschließlich vollbesetzten Orbitalen verhalten sich diamagnetisch und werden aus einem Magnetfeld herausgedrückt.

Die makroskopische Magnetisierung M erhält man durch Aufsummieren über alle mikroskopischen Zustände:

$$M = \frac{N \sum_i \mu_i \exp\left(-E_i / kT\right)}{\sum_i \exp\left(-E_i / kT\right)} \quad (2.1.2)$$

N ist hierbei die Teilchenzahl, k die Boltzmannkonstante, E_i die über $E = g\mu_B M_S H$ definierte Energie des i -ten Zustandes, und M_S ist die magnetische Quantenzahl.

Der Quotient $\chi = \delta M / \delta H$ wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet.

Bei hohen Feldstärken H erreicht die Magnetisierung in Folge der vollständigen Ausrichtung aller magnetischen Momente einen Sättigungswert M_S . Bei kleinen Feldstärken ist die Abhängigkeit meist linear und es gilt $\chi = M / H$ (siehe Abb. 2.1.1). Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung (Gl. 2.1.4) bei einer bestimmten Temperatur wird mit Hilfe der Brillouin-Funktion $B_S(\eta)$ beschrieben:

$$B_S(\eta) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \eta\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \eta\right) \quad (2.1.3)$$

mit: $\eta = \frac{g \mu_B H}{k T}$

$$M = N g \mu_B S B_S(\eta) \quad (2.1.4)$$

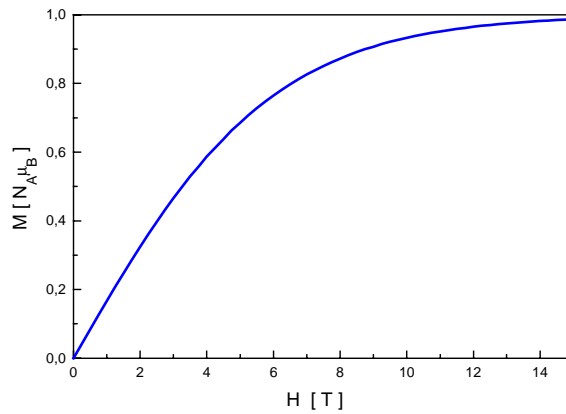


Abbildung 2.1.1: Feldabhängigkeit der Magnetisierung für ein $S = \frac{1}{2}$ Spinsystem bei 4 K nach Gleichung 2.1.4 ($g = 2.0$)

Für reine Paramagneten berechnet sich die Suszeptibilität nach dem Curie'schen Gesetz [Cur95] :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1) \quad (2.1.5)$$

C ist die Curie-Konstante. In der Magnetochemie wird üblicherweise noch immer im cgs-System gerechnet, die Einheit der molaren Suszeptibilität ist demnach cm^3 / mol . Oft wird für $g^2 \mu_B^2 S(S+1)$ auch μ_{eff}^2 geschrieben. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} lässt sich daher mit:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \cdot \mu_B \quad (2.1.6)$$

bzw. für den Fall des reinen Spinmagnetismus (keine Spin-Bahn-Kopplung, $g = 2.0$) mit $\mu_{\text{eff}} / \mu_B = \sqrt{n \cdot (n + 2)}$ sehr leicht abschätzen, wobei n die Zahl der ungepaarten Elektronen ist.

Setzt man μ_{eff} in das Curie'sche Gesetz ein, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3kT} \quad \text{oder} \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A}} \sqrt{\chi T} = 2.828 \sqrt{\chi T} \quad (2.1.7)$$

Strenggenommen gilt das Curie'sche Gesetz nur für isolierte magnetische Momente. Wechselwirkungen jeglicher Art mit benachbarten magnetischen Momenten führen häufig zu Abweichungen vom Curie'schen Gesetz, welche durch die Weiss'sche Konstante Θ entsprechend Gl. 2.1.8 phänomenologisch erfassbar sind [Wei07]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.1.8)$$

2.1.2 Die isotrope Austauschwechselwirkung

Überlappen sich die Wellenfunktionen zweier Spinzentren, so tritt neben der Coulombwechselwirkung noch die nur quantenmechanisch durch das Pauli-Prinzip erklärbare Austauschwechselwirkung hinzu.

Die Bindungsenergie dieses Systems wird durch Gleichung 2.1.9 beschrieben:

$$E = \frac{C \pm J}{1 \pm S} \quad (2.1.9)$$

C: Coulomb-Integral J: Austauschintegral S: Überlappungsintegral

Das Austauschintegral ist ein Maß für die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen zwischen den Kernen. Es liefert den größten energetischen Beitrag zur chemischen Bindung. Das phänomenologische Modell zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung wurde von Heisenberg [Hei26, Hei28], Dirac [Dir29] und van Vleck [Vle32] entwickelt; es wird daher als HDvV-Modell bezeichnet. Dieses Modell geht von reinem Spinmagnetismus aus (nur S-Zustände, eventuell auftretende Bahnbeiträge werden durch das Ligandenfeld unterdrückt). Für den isotropen Hamiltonoperator \hat{H} gilt dann:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (2.1.10)$$

Die Austauschkopplungskonstante J ist ein Maß für die Aufspaltung der energetischen Zustände im Magnetfeld. Im einfachsten Falle beschreibt J den Energieabstand zwischen Singulett und Triplett-Zustand: $2J = \Delta E = E_S - E_T$

Die übliche Einheit der Kopplungskonstanten J ist cm^{-1} .

Die magnetische Suszeptibilität lässt sich über die van Vlecksche Gleichung berechnen:

$$\chi = \frac{N \sum_i E_i^{(1)2} \exp\left(-E_i^{(0)} / kT\right)}{kT \sum_i \exp\left(-E_i^{(0)} / kT\right)}$$

$$\text{bzw.: } \chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_i \omega_i S_i (S_i + 1) \exp\left(-E_i / kT\right)}{\sum_i \omega_i \exp\left(-E_i / kT\right)} \quad (2.1.11)$$

ω_i ist hierbei die Entartung des i -ten Zustandes.

Nähern sich zwei spintragende Teilchen, gibt es prinzipiell drei verschiedene Arten der Kommunikation. Dies sei am Beispiel zweier Cu(II)-Ionen näher erläutert:

- keine Wechselwirkung zwischen den Spins: Es gilt das Curie'sche Gesetz; das effektive magnetische Moment ist hier temperaturunabhängig.
- antiferromagnetische Kopplung: im elektronischen Grundzustand sind beide Spins antiparallel angeordnet ($S = S_i - S_j$); J hat entsprechend Gl. 2.1.10 ein negatives Vorzeichen. Bei $T = 0$ ist nur der $S = 0$ -Grundzustand besetzt und die Substanz verhält sich diamagnetisch ($\mu_{\text{eff}} = 0 \mu_B$). Bei höheren Temperaturen wird auch der $S = 1$ -Zustand zunehmend thermisch besetzt, so dass für $T \rightarrow \infty$ paramagnetisches Verhalten auftritt.
- ferromagnetische Kopplung: im elektronischen Grundzustand sind alle Spins parallel angeordnet ($S = S_i + S_j$); J hat ein positives Vorzeichen. Der $S = 1$ -Zustand ist der Grundzustand. Bei $T \rightarrow 0$ K beträgt der Spin pro Molekül 1, d.h. das magnetische Moment für die zwei gekoppelten Elektronen pro Molekül beträgt

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B = 2.83 \mu_B$$

Mit zunehmender Temperatur wird der $S = 0$ - Zustand thermisch besetzt. Folglich nimmt das effektive magnetische Moment ab und nähert sich für $T \rightarrow \infty$ dem paramagnetischen Fall zweier ungekoppelter Kupferzentren.

Abbildung 2.1.2 zeigt die Aufspaltung der Energieniveaus in austauschgekoppelten dinuklearen Kupfer(II)-Verbindungen. In den Abbildungen 2.1.3a und b sind typische Verläufe der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes gegen die Temperatur jeweils für den antiferromagnetisch gekoppelten, den paramagnetischen sowie den ferromagnetisch gekoppelten Fall dargestellt.

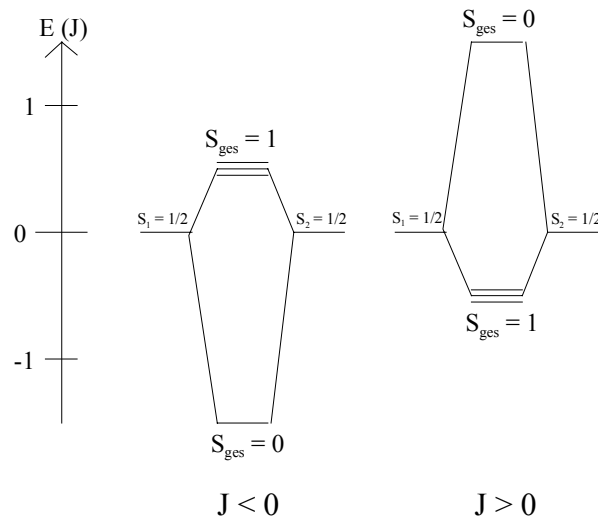


Abbildung 2.1.2: Aufspaltung der Spinzustände bei der Kopplung zwischen zwei $S = 1/2$ -Spinsystemen

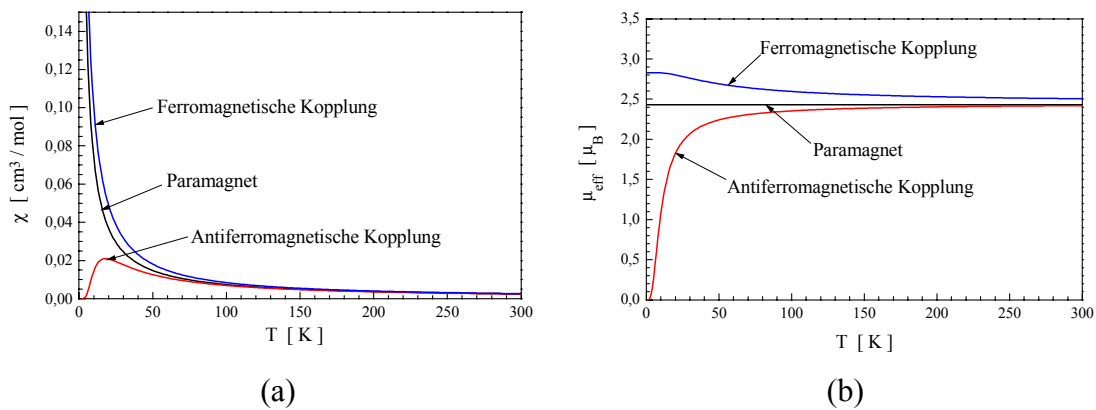


Abbildung 2.1.3: Typische Verläufe der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (a) bzw. des effektiven magnetischen Momentes (b)

Je nachdem, ob die Austauschwechselwirkung direkt durch Orbitalüberlappung der spintragenden Zentren oder indirekt über verbrückende diamagnetische Liganden realisiert wird, spricht man von direktem oder indirektem Austausch.

Der **direkte Austausch** resultiert aus der direkten Überlappung der Orbitale - der Übergang zur chemischen Bindung ist hier fließend. Voraussetzung für direkten Austausch sind kurze Abstände der Metallzentren ($\leq 2.5 \text{ \AA}$). Das durch die Überlappung entstehende Molekülorbital wird nach dem Pauli-Prinzip besetzt; daher stellen sich die Spins antiparallel und die Kopplung ist stark antiferromagnetisch.

Der indirekte Austausch wird nach Kramers [Kra34] auch **Superaustausch** genannt. Der Begriff deutet die große mögliche Reichweite dieser Wechselwirkung an ($>10 \text{ \AA}$) [Fel78, Cha88]. Zwei Spinzentren A und B wechselwirken über eine diamagnetische Brücke X miteinander. Die Beschreibung erfolgt unter Einbeziehung der Wechselwirkung der Metall-d-Orbitale mit den Orbitalen der Brückenliganden.

Nahezu alle theoretischen Modelle zur Beschreibung dieses Effektes bedienen sich sogenannter "magnetischer Orbitale". Magnetische Orbitale sind die höchsten besetzten Molekülorbitale, welche die ungepaarten Elektronen enthalten. Sie sind teilweise lokalisiert und berücksichtigen die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen vom Metallzentrum in Richtung der Liganden.

Das erste Modell stammt von Anderson [And59, And63]. Er geht von orthogonalen magnetischen Orbitalen aus und betrachtet die Austauschkopplungskonstante J als Summe eines ferromagnetischen (J_F) und eines antiferromagnetischen (J_{AF}) Beitrags:

$$J = J_F + J_{AF} = 2j - \frac{4(t + 1)^2}{k_0 - k} \quad (2.1.12)$$

Eine detaillierte Deutung dieser formalen Zerlegung der Austauschkopplungskonstante J in die Integrale j , t , l , k_0 und k auf der Grundlage des Anderson-Modells wurde u.a. von Goodenough [Goo63] und Kanamori [Kan59] und vor allem von Hay *et al.* [Hay75] vorgenommen.

Nach Kahn und Briat [Kah76a, Kah76b, Kah85] wird die Größe des antiferromagnetischen Beitrags überwiegend durch das Überlappungsintegral S bestimmt, welches von der über das ganze Brückensystem integrierten Überlappungsdichte $\rho(r)$ abhängt. Mit diesem Modell der natürlichen magnetischen Orbitale lassen sich sowohl die große Reichweite des Superaustausches als auch sterische Effekte sowie die Auswirkungen unterschiedlicher Liganden auf die Austauschwechselwirkung erklären. Antiferromagnetische Wechselwirkung ist immer dann präsent, wenn das Überlappungsintegral ungleich Null ist. Stehen die natürlichen magnetischen Orbitale senkrecht zueinander ($S = 0$), so ergibt sich eine ferromagnetische Wechselwirkung.

2.1.3 Die Nullfeldaufspaltung und andere relevante Wechselwirkungen

Abweichungen vom isotropen HDvV-Modell sind meist in Anisotropien der magnetischen Eigenschaften begründet [Boc98]. Eine Kopplung des elektronischen Grundzustandes mit angeregten Zuständen, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung entstehen, aber im betrachteten Temperaturbereich üblicherweise nicht bevölkert sind, führt zu zwei nicht vernachlässigbaren Phänomenen: Zum einen zu einer Anisotropie des g-Faktors, zum anderen, wenn der Grundzustand eine Spinmultiplizität größer als 2 besitzt, zu einer Aufspaltung der Zeeman-Komponenten selbst ohne angelegtes Magnetfeld. Diese „Nullfeldaufspaltung“ genannte Form der Anisotropie führt im Bereich tiefer Temperaturen zu Abweichungen der experimentellen Daten von den nach dem HDvV-Modell berechneten Werten. Der Hamilton-Operator (Gl. 2.1.10) zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen muss jetzt um einen Term \hat{H}' erweitert werden:

$$\hat{H}' = \mu_B \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S}$$

$$\hat{H}' = \mu_B \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + \mathbf{D} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \mathbf{E} [S_x^2 - S_y^2] \quad (2.1.13)$$

Hierbei ist berücksichtigt, dass der Tensor der Nullfeldaufspaltung \mathbf{D} einen axialen Term \mathbf{D} und einen rhombischen Term \mathbf{E} enthält. Der Betrag von \mathbf{D} liegt meist im Bereich einiger cm^{-1} und besitzt damit bei tiefen Temperaturen die Größenordnung der thermischen Energie. Der erste Term beschreibt die Zeeman-Wechselwirkung, wobei \mathbf{g} der Tensor des g-Faktors ist. Der rhombische Term \mathbf{E} ist häufig vernachlässigbar.

Für ein paramagnetisches Ni(II)-Ion ($S = 1$) ergibt sich aus Gl. 2.1.13 für die Tensorkomponenten der magnetische Suszeptibilität:

$$\chi_x = \frac{2 N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \quad (2.1.14)$$

$$\chi_z = \frac{2 N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{kT}{D} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \quad (2.1.15)$$

Für die Suszeptibilität isotroper Pulverproben ergibt sich mit $g_x = g_z$:

$$\bar{\chi} = \chi_z + 2\chi_x = \frac{2 N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\left(\frac{2kT}{D}\right) + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) / \left(\frac{D}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} \quad (2.1.16)$$

Aufgrund der Nullfeldaufspaltung kann ein neuer Grundzustand mit verändertem Gesamtspin resultieren, der in aller Regel einen kleineren Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität liefert als der paramagnetische isotrope Grundzustand. Hierauf beruhen die beobachtbaren Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Werten bei tiefen Temperaturen.

Die Nullfeldaufspaltung im Falle von mehrkernigen Verbindungen stellt sich weitaus komplizierter dar und lässt sich meist nicht mehr in Form analytischer Gleichungen ausdrücken. Zur Bestimmung der Größe und des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung eignen sich die ESR- sowie die MCD-Spektroskopie weit besser als die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität.

Bei mehrkernigen Metallkomplexen sehr niedriger Symmetrie kann es in seltenen Fällen zu einer weiteren Form magnetischer Wechselwirkungen kommen. Diese sogenannte antisymmetrische Wechselwirkung kann auftreten, wenn eine polynukleare Einheit weder zentrosymmetrisch ist noch C_{nv} -Symmetrie besitzt. Sie hat ähnliche Ursachen wie die anisotrope Wechselwirkung und koppelt Singulett- und Triplett-Terme. Zur quantenmechanischen Beschreibung wird folgender Hamiltonian verwendet:

$$\hat{\mathbf{H}} = -2 \sum_{i < j} (\hat{\mathbf{S}}_i \mathbf{J}_{ij} \hat{\mathbf{S}}_j) \quad (2.1.17)$$

Die Gesamt-Austauschwechselwirkung wird hier durch den Tensor \mathbf{J}_{ij} beschrieben, welcher sich in eine isotrope (J_{ij}), eine anisotrope (\mathbf{D}) und eine antisymmetrische Komponente \mathbf{d} aufspalten lässt:

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i,j} \left(-2J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_j + \hat{\mathbf{S}}_i \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}}_j + \mathbf{d} \hat{\mathbf{S}}_i \times \hat{\mathbf{S}}_j \right) \quad (2.1.18)$$

In Gl. 2.1.18 wird vereinfacht angenommen, dass der Grundzustand kein Bahnmoment 1. Ordnung besitzt. Dies bedeutet, dass die gemittelten Werte $\langle L_u \rangle$ ($u = x, y, z$) der drei Komponenten L_x , L_y und L_z des Bahndrehimpulses \mathbf{L} Null sind. Bei einigen Übergangsmetallionen wie z.B. Co(II) und insbesondere bei Komplexen der Metalle der 4f-Reihe ist das Bahnmoment jedoch nicht mehr vernachlässigbar. Der erweiterte Hamiltonian der Form

$$\mathbf{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{H} \quad (2.1.19)$$

beschreibt hier das magnetische Verhalten bei angelegtem Magnetfeld, wobei λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante und g_e der Landé-Faktor ist. Die durch den Term $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ beschriebene Spin-Bahn-Kopplung ist für das magnetische Verhalten der oben

aufgeführten Ionen weitaus signifikanter als die vorher beschriebenen anisotropen und antisymmetrischen Wechselwirkungen.

Die Quantifizierung der magnetischen Eigenschaften einer dinuklearen Cobalt(II)-Verbindung, bei der alle bisher beschriebenen Wechselwirkungen auftreten können, ist bis heute nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über alle in mono- und polynuklearen Metallkomplexen möglichen Varianten von magnetischen Wechselwirkungen und ihr Auftreten bei Komplexen verschiedener Nuklearität.

Art der Wechselwirkung	magnetischer Parameter	Grad des Tensors	mono-nuklear	dinuklear	trinuklear
Zeeman-Wechselwirkung	g_A	1	ja	ja	ja
Isotroper Austausch	J_{AB}	0	nein	ja	ja
Asymmetrischer Austausch	$\overline{\overline{D}}_{AB}$	2	nein	ja	ja
Antisymmetrischer Austausch	\vec{d}_{AB}	1	nein	ja	ja
Biquadratischer Austausch	J_{AABB}	0	nein	ja	ja
	J_{AABC}	0	nein	ja	ja
Doppelaustausch	B_{AB}	0	nein	ja	ja
Nullfeldaufspaltung	D, E	2	ja	ja	ja
Spin-Bahn-Wechselwirkungen	ξ_d, λ, κ	0	ja	ja	ja

Tabelle 2.1: Übersicht über die unterschiedlichen Arten von magnetischer Wechselwirkung in Metallkomplexen.

2.1.4 Magnetismus von Seltenerd-Verbindungen

Im Gegensatz zu Cobalt(II) sind die magnetischen Eigenschaften von Lanthanoid-Komplexen in den meisten Fällen durch deren elektronischen Grundzustand bestimmt, da der erste angeregte Zustand oftmals 1000 cm^{-1} oder mehr von diesem separiert ist. Aus diesem Grund kann die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der meisten Seltenerd-Verbindungen näherungsweise durch eine an das Curie-Gesetz (Gl. 2.1.5) angelehnte Gleichung beschrieben werden. Die auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen werden durch die Weiss'sche Konstante Θ phänomenologisch erfasst.

$$\chi = \frac{N g_J^2 \mu_B^2}{3k(T - \Theta)} J(J + 1) \quad (2.1.20)$$

Nur bei wenigen Ionen wie Eu(III) und Sm(II) ist der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand 7F_0 und dem ersten angeregten Zustand 7F_1 (λ) bzw. dem zweiten angeregten Zustand 7F_2 (3λ) vergleichbar mit kT . Diese können deshalb thermisch populiert werden, was zu einer nennenswerten Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität führt. Aus dieser lässt sich die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ bestimmen. Die magnetische Suszeptibilität wird in diesem Falle durch die Gleichung 2.1.21 beschrieben

$$\chi = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \chi(J) \exp\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]}{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \exp\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]} \quad (2.1.21)$$

mit
$$\chi(J) = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \frac{2N \mu_B^2 (g_J - 1)(g_J - 2)}{3\lambda}$$

und
$$g_0 = 5, \quad g_{1-6} = 3/2.$$

Die Grundkonfiguration der Seltenerd-Ionen ist $4f^n 5s^2 5p^6$. Die teilweise von den magnetisch aktiven Elektronen besetzten 4f-Orbitale sind durch die vollbesetzten, weiter außen liegenden 5s- und 5p-Orbitale so gut abgeschirmt, dass sie kaum an der Ausbildung von Bindungen zu Nachbaratomen beteiligt sind und demzufolge auch nur unwesentlich zu Austauschwechselwirkungen beitragen [Bou76]. Die anwendungstechnisch bedeutenden magnetischen Eigenschaften vieler Lanthanoid-Festkörperverbindungen begründen sich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung und nicht auf Superaustauschmechanismen.

Durch ihre partiell besetzten f-Orbitale besitzen Seltenerd-Ionen (bis auf Gd(III) und Eu(II)) eine nicht-kugelsymmetrische Elektronenverteilung, die je nach Koordinationsgeometrie und Art der Liganden starke Anisotropien der magnetischen Suszeptibilität hervorrufen kann. Während die Größenordnung der Gesamtanisotropie z.B. bei Kupferkomplexen zwischen 20 und $130 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ liegt [Bik95], kann der Unterschied der Suszeptibilität parallel und senkrecht zur Achse der leichtesten Magnetisierung insbesondere bei Terbium, Dysprosium und Holmium über 50 %, d.h. mehrere $10.000 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, betragen [Gal96]. Gadolinium(III) und Europium(II) verhalten sich dagegen aufgrund ihrer halbbesetzten f-Schalen isotrop.

Tabelle 2.2 fasst die grundlegenden magnetischen Eigenschaften aller Lanthanoid-Ionen zusammen.

Ion	Konfigu- -ration	Grund- zustand	Erster angeregter Zustand	Energie- Separation [cm ⁻¹]	g	experim. Spin-Bahn- Kopplung ζ	μ_{eff} [μ_B] (theoretisch berechnet)
Ce ³⁺	4f ¹	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200	6/7	643	2.56
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	³ H ₅	2100	4/5	800	3.62
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1900	8/11	900	3.68
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600	3/5	-	2.86
Sm ³⁺	4f ⁵	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000	2/7	1200	-
Eu ³⁺ , Sm ²⁺	4f ⁶	⁷ F ₀	⁷ F ₁	300	5	1415	-
Gd ³⁺ , Eu ²⁺	4f ⁷	⁸ S _{7/2}	⁶ P _{7/2}	30000	2	-	7.94
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2000	3/2	1620	9.72
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	-	4/3	1820	10.63
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	⁵ I ₇	-	5/4	2080	10.60
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6500	6/5	2360	9.57
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	³ H ₅	-	7/6	2800	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10000	8/7	2940	4.50

Tabelle 2.2: Elektronenkonfiguration, Terme des Grund- und ersten angeregten Zustandes, Energieunterschied, Spin-Bahn-Kopplung, g-Faktor und effektives magnetisches Moment der Lanthanoidionen (aus [Bou76]).

2.1.5 Kooperativer Magnetismus

Die magnetischen Eigenschaften eines Metalles oder eines ionischen Festkörpers unterscheiden sich teilweise beträchtlich von denjenigen der Metallkomplexe. Durch voluminöse organische Liganden werden die magnetischen Momente der Moleküle so gut abgeschirmt, dass (bei mehrkernigen Komplexen) meist nur intramolekulare Austauschwechselwirkungen vorkommen. Dieser Magnetismus ist somit eine molekulare und keine *Bulk*-Eigenschaft. Anders bei Ionenkristallen, Metalllegierungen und Metallen: Hier kann aufgrund der dreidimensionalen Struktur kooperativer Magnetismus auftreten. Domänenstrukturen können sich ausbilden. Nur in seltenen Fällen lassen sich auch in Metallkomplexen kooperative Eigenschaften nachweisen.

Prinzipiell sind drei Varianten von dreidimensionaler Ordnung der magnetischen Momente möglich (Abb. 2.1.4):

Ordnen sich alle atomaren magnetischen Momente einer Probe parallel zueinander an, spricht man von einer ferromagnetischen Ordnung oder einem *Ferromagneten*. Die Temperatur, bei der diese Ordnung aufbricht, heißt Curie-Temperatur T_C .

Ordnen sich alle benachbarten atomaren magnetischen Momente antiparallel an, liegt eine antiferromagnetische Ordnung bzw. ein *Antiferromagnet* vor. Bei der Néel-Temperatur T_N bricht diese Ordnung zusammen und geht in den paramagnetischen Zustand über. Ist ein Kristall aus zwei Untergittern aufgebaut, die ihrerseits aus Atomen mit unterschiedlichen magnetischen Momenten bestehen, die sich innerhalb ihrer Untergitter parallel anordnen, liegt eine ferrimagnetische Ordnung vor, wenn beide Untergitter zueinander eine antiparallele Anordnung annehmen; die Substanz ist ein *Ferrimagnet*. Ferrimagnete unterscheiden sich in ihren wesentlichen Eigenschaften nicht von Ferromagneten.

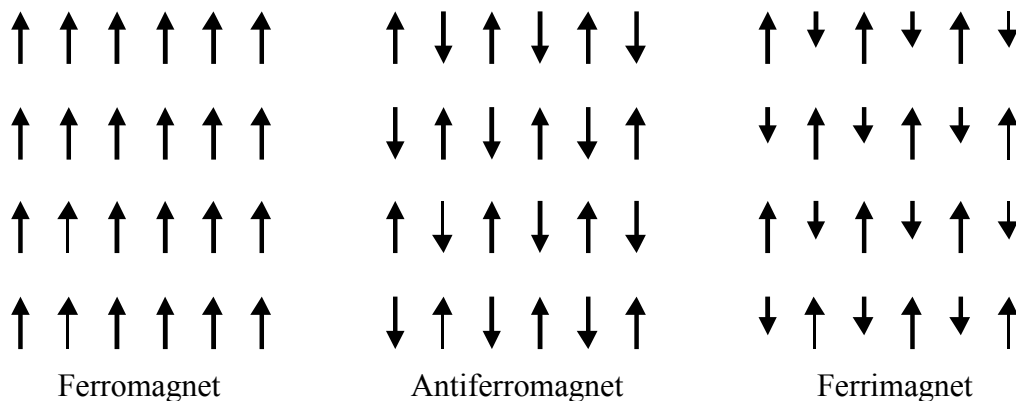


Abbildung 2.1.4: Schematische Anordnung der magnetischen Momente bei einem Ferromagnet, einem Antiferromagnet und einem Ferrimagnet

Kooperative magnetische Eigenschaften sind abhängig von der Domänengröße. Bei Metallen, Legierungen und Ionenkristallen ist eine unendliche Domänengröße praktisch realisiert, d.h. die gesamte Probe kann als eine einzige Domäne betrachtet werden. In Polymeren und Molekulkristallen sind den Größen der Domänen oft Grenzen gesetzt. Die Probe besteht häufig aus mehreren Domänen, die unterschiedliche magnetische Orientierungen besitzen können. Innerhalb einer Domäne sind die magnetischen Momente jedoch geordnet. Solch ein Verhalten wird *Superparamagnetismus* genannt.

Bei einigen Verbindungen kann eine Erhöhung der magnetischen Feldstärke einen Übergang von einem antiferromagnetischen in einen ferri- oder ferromagnetischen Zustand induzieren. Die Magnetisierungskurve weist aus diesem Grunde einen Wendepunkt auf. Bei diesen Verbindungen spricht man von *Metamagneten*.

Abbildung 2.1.5 zeigt schematisch die Magnetisierungskurven der beschriebenen unterschiedlichen Fälle magnetischen Verhaltens.

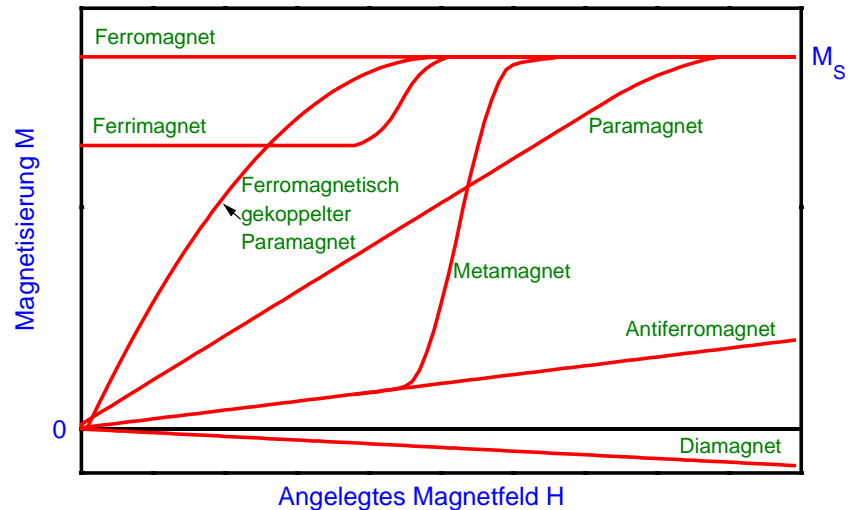


Abbildung 2.1.5: Schematische Magnetisierungskurven bei unterschiedlichem magnetischen Verhalten.

Ferri- und Ferromagnete zeigen unterhalb der Curie-Temperatur Hysterese-Verhalten (Abb. 2.1.6). Die Magnetisierung verhält sich bezogen auf die angelegte magnetische Feldstärke nicht mehr reversibel. Die verbleibende Restmagnetisierung im Nullfeld bezeichnet man als *Remanenz* M_R . Die Feldstärke, bei der die Magnetisierung gerade den Wert Null erreicht, wird *Koerzitivität* H_C genannt.

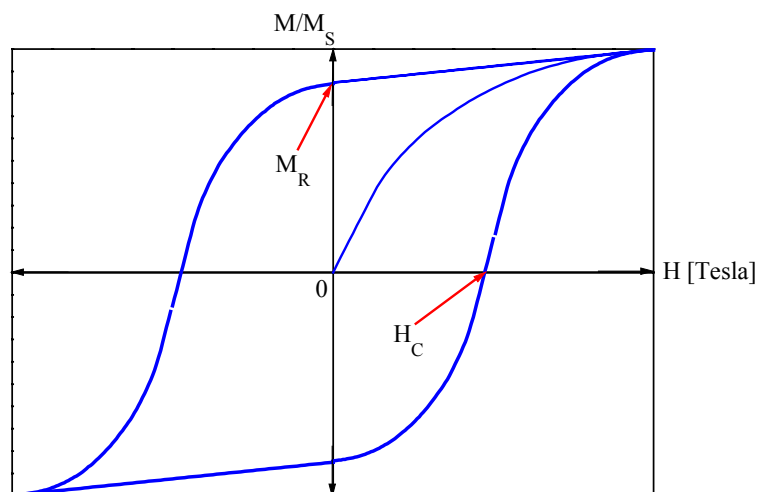


Abbildung 2.1.6: Typische Hystereseschleife eines Ferro- oder Ferrimagneten

Sowohl die Remanenzmagnetisierung (Abb. 2.1.7) als auch die Koerzitivfeldstärke nehmen mit steigender Temperatur ab. Oberhalb T_C verschwinden sie vollständig, die Probe verhält sich dann wie ein normaler Paramagnet.

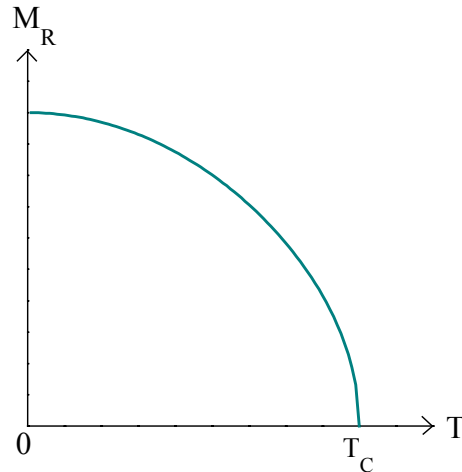


Abbildung 2.1.7: Remanente Magnetisierung M_R als Funktion der Temperatur

Gerade in Polymeren und in amorphen Materialien kann es vorkommen, dass bei tiefen Temperaturen mehr oder weniger nach dem Zufallsprinzip räumlich verteilte magnetische Momente, die auch miteinander wechselwirken können, eingefroren werden. In einem solchen *Spinglas* sind magnetisch geordnete Cluster statistisch so verteilt und in ihrer Bewegung eingefroren, dass kein Nettomoment vorhanden ist. Erst bei starken angelegten Magnetfeldern orientieren sich die Domänen, so dass nun im Gegensatz zu Paramagneten auch nach dem Abschalten des Magnetfeldes ein Nettomoment erhalten bleibt. Derart orientierte Spingläser zeigen typische Eigenschaften von Ferromagneten wie Hysterese, Koerzitivität und Remanenz.

In den letzten Jahren wurde verstärkt versucht, kooperativen Magnetismus auf der Basis von molekularen Einheiten zu erhalten. Molekulare magnetische Materialien weisen eine ganze Reihe von Vorteilen gegenüber den herkömmlichen anorganischen Magneten auf: Isolatoreigenschaften, geringere Dichte, Löslichkeit, Transparenz, Biokompatibilität. Auch sind gezielte Modifikationen der magnetischen Eigenschaften durch synthetische Variationen möglich. Nachteilig sind die geringe Spindichte, die geringe chemische Beständigkeit, die oftmals schwierige Reproduzierbarkeit und die kostenintensive Herstellung.

Zur Realisation molekularer Ferromagnete ist eine geordnete Ausrichtung der Spins in allen drei Dimensionen des Festkörpers notwendig, um ein Nettospinmoment innerhalb magnetischer Domänen zu erzeugen. In den meisten Fällen basieren molekulare Ferromagnete auf Kettenstrukturen. Die Curie-Temperaturen liegen in der Regel bei

sehr tiefen Temperaturen, nur wenige Beispiele mit $T_C > \text{Raumtemperatur}$ sind bekannt. In Tabelle 2.3 werden einige Beispiele aufgeführt:

Verbindung	Curie-Temperatur	Referenz
4-Nitrophenylnitronylnitroxid	T_C : 0.6 K	[Tam91]
$[\text{Fe}(\text{Me}_5\text{Cp})]^+ (\text{TCNE})^-$	T_C : 4.8 K	[Mil87],[Mil88]
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}]^+ (\text{TCNE})^-$ Derivate	T_C : 6-22 K	[Mil92],[Gri97a],[Fal99]
Berliner Blau-Derivate	T_C : 5 - 330 K	[Ver96]
$\text{V}(\text{TCNE})_x$	T_C : 400 K	[Man91]

Tabelle 2.3: Beispiele für molekulare Ferromagnete und ihre Curie-Temperaturen

Verschiedene Konzepte können zur Realisierung herangezogen werden. Schlagworte hierzu sind Spinpolarisation, Konfigurationswechselwirkung, Orthogonalität der magnetischen Orbitale und Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

2.1.6 Austauschwechselwirkung in linearen Ketten

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung der Austauschwechselwirkung beruht auf der Einbeziehung der Spindimensionalität in den phänomenologischen Hamilton-Operator. Für ein Zwei-Spin-System führt die Zerlegung des isotropen Heisenberg-Operators in die Spinkomponenten S_x , S_y und S_z zum Hamilton-Operator 2.1.21:

$$H = -2J \left[a S_{1z} S_{2z} + b (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y}) \right] \quad (2.1.21)$$

Je nach Ausprägung der durch die Anisotropieparameter a und b charakterisierten Spindimensionalität kann man lineare magnetische Ketten durch drei grundlegende Modelle, welche in Tabelle 2.4 aufgeführt sind, beschreiben.

Modell	a	b
Heisenberg-Modell	1	1
Ising-Modell	1	0
XY-Modell	0	1

Tabelle 2.4: Charakterisierung der Modelle unterschiedlicher Spindimensionalität anhand der in Gleichung 2.1 eingeführten Parameter a und b .

Die Berechnung der relativen Energien der Spinzustände in eindimensionalen magnetischen Kettenstrukturen erfolgt mit Hilfe von Ansätzen analog zu Gleichung 2.1.21 [Kah93]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Berechnung nur im Rahmen vereinfachter Modelle erfolgen kann, da die Berücksichtigung aller möglichen Wechselwirkungen in diesen Systemen zu mathematisch unlösbaren Gleichungen führen würde. Die wichtigste Vereinfachung beruht in der Annahme, dass in der Kette nur direkt benachbarte Spins miteinander wechselwirken. Diese Beschränkung entspricht den tatsächlichen Kopplungsverhältnissen meist sehr genau. Der phänomenologische Ansatz führt in diesem Fall zu:

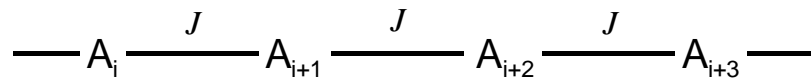
$$H = -2J \sum_{i=1}^{\infty} \left[a \bar{S}_{iz} \bar{S}_{(i+1)z} + b \left(\bar{S}_{ix} \bar{S}_{(i+1)x} + \bar{S}_{iy} \bar{S}_{(i+1)y} \right) \right] \quad (2.1.22)$$

Die folgenden in Gleichung 2.1.22 implizit verwendeten Annahmen stellen dagegen nur grobe Vereinfachungen dar, die im Einzelfall durch erweiterte Modelle ihre Berücksichtigung finden müssen:

- ◆ Wechselwirkungen, die zwischen den Ketten auftreten, werden vernachlässigt. Mit sinkender Temperatur können solche Wechselwirkungen allerdings stark an Bedeutung gewinnen. Sie sind außerdem eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von dreidimensionaler magnetischer Ordnung und damit zur Erklärung von Ferro- und Antiferromagnetismus bei solchen eindimensionalen Ketten unerlässlich.
- ◆ Durch die Koeffizienten a und b wird zwar die Spin-Bahn-Kopplung implizit berücksichtigt, die Nullfeldaufspaltung wird dagegen vollständig vernachlässigt.

Eindimensionale magnetische Systeme besetzen die Nische zwischen mehrkernigen magnetischen Clustern und ausgedehnten dreidimensionalen Gittern. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist analytisch nicht möglich und muss durch numerische Ausdrücke erfolgen. Dies sei am einfachsten denkbaren Beispiel, einer Kette von $S = 1/2$ -Spinzentren mit gleichen Abständen, dargelegt.

Die Situation lässt sich schematisch wie folgt beschreiben:



Der dazugehörige Spin-Hamiltonian zur Beschreibung der isotropen Wechselwirkung (Heisenberg-Modell aus Tabelle 2.4) zwischen den nächsten Kettennachbarn lautet:

$$H = -2 J \sum_{i=1}^{n-1} S_{A_i} \cdot S_{A_{i+1}} \quad (2.1.23)$$

wobei die Summation über alle n Glieder der Kette erfolgt. Da keine analytische Methode zur Bestimmung der Energien der Zustände verwendet werden kann, wenn n gegen unendlich strebt, wurde das Problem mit einem numerischen Ansatz behandelt, bei dem ringförmige Ketten zunehmender Größe angenommen und berechnet werden. Dies lässt sich dann auf den Fall $n \rightarrow \infty$ extrapolieren, wobei die folgende Grenzbedingung für beliebige n eingeführt werden kann:

$$S_{A_{i+n}} = S_A$$

Erstmals angewandt wurde diese Methode 1964 von Bonner und Fisher [Bon64, Fis64], die explizit die magnetische Suszeptibilität für Ringe bis $n = 11$ berechnet und diese Befunde auf Ringe unendlicher Größe extrapoliert haben. Dabei konnten die Autoren demonstrieren, dass der Tieftemperaturgrenzwert der magnetischen Suszeptibilität für den Fall $J < 0$ bei einem definierten Wert liegt, d.h. nicht bei 0, wie es für Ketten mit geradem n und nicht bei ∞ , wie es für Ketten mit ungeradem n der Fall wäre.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \chi = \frac{0.14692 N_A g^2 \mu_B^2}{|J|} \quad (2.1.24)$$

Es resultiert eine Bandstruktur der Energiezustände, wobei der Abstand zwischen dem Grundzustand und den nächsthöheren Zuständen so gering ist (energetisches Kontinuum), dass diese bereits am absoluten Nullpunkt thermisch populierte sind. Dies wird in Abbildung 2.1.7 durch die Darstellung der Suszeptibilität für Ringe mit unterschiedlichem n verdeutlicht.

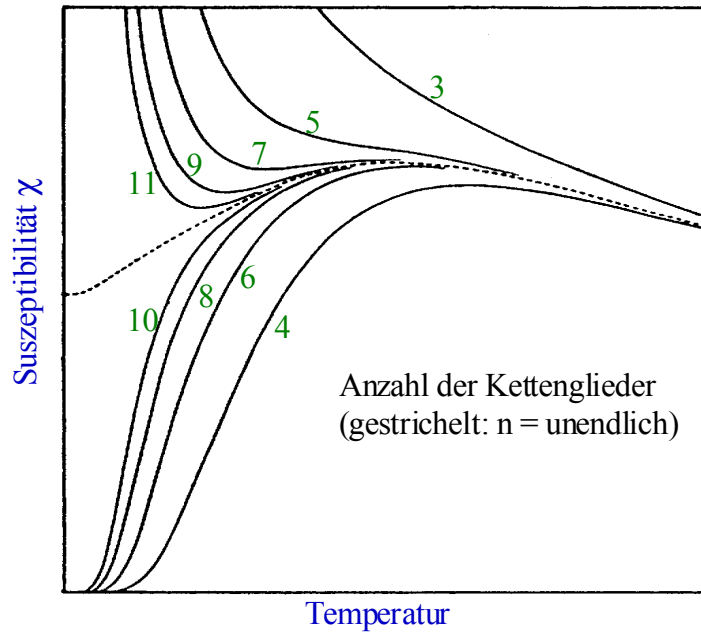


Abbildung 2.1.7: Auftragung der normierten Suszeptibilität gegen die normierte Temperatur für ringförmige antiferromagnetisch gekoppelte Kupfer(II)-Ketten.

Der Verlauf der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität für $n \rightarrow \infty$ lässt sich durch folgenden analytischen Ausdruck beschreiben:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1.0 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (2.1.25)$$

mit $x = \frac{|J|}{kT}$

Weng hat 1968 erstmals die analogen Berechnungen für eindimensionale Ketten mit $S = 1$ -Spinzentren durchgeführt [Wen68] und gelangte für den Fall von antiferromagnetischer Kopplung in der Kette zu folgendem analytischen Ausdruck:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2.0 + 0.0194x + 0.777x^2}{3.0 + 4.346x + 3.232x^2 + 5.834x^3} \quad \text{mit } x = \frac{|J|}{kT} \quad (2.1.26)$$

Dieser Ansatz vernachlässigt lokale Anisotropien, insbesondere die Nullfeldaufspaltung, welche bei solchen Systemen speziell bei der Analyse der Tieftemperaturdaten von großer Bedeutung sein kann. Im Gegensatz zu Ketten mit $S = \frac{1}{2}$ Spins existiert bei antiferromagnetischen Ketten mit ganzzahligen Spins eine Energielücke zwischen dem $S = 0$ -Grundzustand und den angeregten Zuständen. Dieser sogenannte „Haldane-Gap“

[Hal83] ist dafür verantwortlich, dass in Abwesenheit lokaler Anisotropien die Suszeptibilität von $S = 1$ Ketten für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen Null strebt.

Analog zu Weng's Modell wurden auch Berechnungen für $S > 1$ durchgeführt [Blö75, DeN76]. Bislang konnten jedoch keine analytischen Ausdrücke gefunden werden, die eine Anpassung an die experimentellen Ergebnisse erlauben.

Im Falle von ferromagnetisch gekoppelten Ketten wurden bislang überhaupt keine analytischen Ausdrücke zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität entwickelt. Für $S = 1$ -Spinsysteme lassen sich die Austauschparameter für eindimensionale ferromagnetische Ketten nach einem Modell von Dupas und Renard abschätzen [Dup74]. Auch eine Regression nach der de-Neef-Gleichung [DeN76] führt in Einzelfällen zu brauchbaren Ergebnissen.

Alle bisherigen Überlegungen gingen von einem Bahn-Singulett-Grundzustand ohne Bahnmoment 1. Ordnung aus, d.h. das HDvV-Modell ($a = b = 1$, Gl. 2.1.22) konnte verwendet werden. Im Falle von magnetischen Kettenverbindungen, welche Metallzentren mit einem Bahnmoment 1. Ordnung besitzen (z.B. Co(II)), führt dieses Modell zu keinen guten Ergebnissen. Die Suszeptibilität solcher Ketten kann mit Hilfe des Ising-Modells beschrieben werden. Dieses Modell [Isi25] lässt sich zwar theoretisch relativ einfach behandeln, ist aber aufgrund der hierin zugrunde gelegten Annahme einer hohen lokalen Anisotropie nur auf sehr wenige Übergangsmetallionen anwendbar.

In den letzten Jahren erlangte die Charakterisierung von magnetischen Kettenverbindungen verstärkte Aufmerksamkeit. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass sich auf der Basis eindimensionaler magnetischer Ketten dreidimensionale magnetische Strukturen leichter erreichen lassen als auf der Basis separierter Moleküle [Mil83, DeJ85]. Solche molekularen Magnete gelten weiterhin als lohnendes Ziel vieler Magnetochemiker. Von besonderem Interesse ist hierbei der in vielen Fällen bis heute unklare Ursprung der Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ketten. Da häufig keinerlei verbrückende Elemente oder Orbitalüberlappungen zwischen den Ketten vorliegen [Gri97a, Fal99], erscheint in diesen Fällen die Annahme einer dipolaren Wechselwirkung naheliegend.

2.1.7 *Low-Spin – High-Spin* Übergänge

Wenn ein Übergangsmetallion der Elektronenkonfiguration $3d^n$, $n = 4 - 7$ sich in einem oktaedrischen Ligandenfeld befindet, kann der elektronische Grundzustand entweder *Low-Spin* (LS) oder *High-Spin* (HS) sein. Dies hängt in einer ersten Näherung davon ab, ob der Energieunterschied Δ zwischen den e_g - und den t_{2g} -Orbitalen größer ist als die Spinpaarungsenergie P . Ist $\Delta \gg P$, werden erst die t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt und es resultiert je nach Konfiguration ein $S = 0$, $S = \frac{1}{2}$ oder $S = 1$ *Low-Spin*-Grundzustand. Ist dagegen $P \gg \Delta$, werden die e_g -Orbitale einfach besetzt, bevor es in den t_{2g} -Orbitalen zu Spinpaarung kommt. Der daraus resultierende *High-Spin*-Grundzustand besitzt je nach Konfiguration den Gesamtspin $S = \frac{3}{2}$, $S = 2$ oder $S = \frac{5}{2}$ und variiert nicht mit der Temperatur. Ist der Grundzustand allerdings *Low-Spin* und liegen P und Δ in etwa in der gleichen Größenordnung, kann ein thermisch induzierter LS – HS-Übergang stattfinden, der zu recht spektakulären physikalischen Eigenschaften führt. Dieser sogenannte *Spin-Crossover* kann mit verschiedenen experimentellen Methoden verfolgt werden, welche in Tabelle 2.5 aufgelistet sind.

Experimentelle Methode	Beobachtete Eigenschaft	LS	HS
Magnetische Messungen	Magnetische Suszeptibilität, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Kalorimetrie	Wärmekapazität	klein	groß
Mössbauer-Spektroskopie	Quadrupolaufspaltung	klein	groß
Röntgendiffraktometrie	Metall-Ligand Abstand	klein	groß
Magnetische Kernresonanz (NMR)	Paramagnetische Verschiebung, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Volumetrische Messungen	Partielles Molvolumen	klein	groß
Schwingungsspektroskopie	Metall-Ligand Schwingungswellenzahl	groß	klein
Elektronenspinresonanz (ESR)	Absorption, g-Faktor	nein	ja
UV/Vis Spektroskopie	Anregungsenergie	klein	groß
EXAFS-Spektroskopie	Metall-Ligand Abstand	klein	groß

Tabelle 2.5: Experimentelle Methoden zur Beobachtung von *Spin-Crossover*-Komplexen und die Auswirkungen des Spinübergangs auf die gemessenen Eigenschaften.

Ein *Spin-Crossover* wurde erstmals von Cambi beobachtet [Cam31]. Mittlerweile existiert eine Reihe von exzellenten Übersichtsartikeln über dieses Phänomen [Goo76, Güt81, Tof89, Güt90, Kön91, Güt94, Güt96]. Aufgrund der möglichen technischen

Anwendung dieses Effektes [Kah92, Kah98] wird dieser zur Zeit intensiv untersucht. Mehr als 70 % aller in der Literatur beschriebenen *Spin-Crossover*-Komplexe enthalten Eisen(II) als Metallion, welches damit als klassischer Fall bezeichnet werden kann. Weniger als 20 % der Publikationen berichten über Eisen(III)-Komplexe mit LS-HS-Übergang [z.B. Cos90, Sch96, Sor90]. Die restlichen 10 % der Veröffentlichungen handeln von Cobalt(II) *Spin-Crossover*-Verbindungen [z.B. Bro99, Fau94, Rou91, Zar85]. Von anderen Metallionen sind entweder keine oder nur sehr wenige Beispiele bekannt, so z.B. von Chrom(II) [Hal89], Mangan(III) [Sim81] und Cobalt(III) [Klä79, Nav84].

Ein Übergang vom LS- zum HS-Zustand kann nicht nur durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden. Auch Druckänderungen [z.B. Rou91], Bestrahlung mit Licht (LIESST, *light induced exited spin state trapping*, [Dec84, Dec85]) und Kernzerfall (NIESST, *nuclear decay induced exited spin state trapping*, [Ens76]) können *Spin-Crossover*-Verhalten hervorrufen.

Im folgenden seien die Mechanismen und Modelle des *Spin-Crossovers* für ein d^6 -Ion näher erläutert. Die beteiligten Elektronenkonfigurationen sind in Abb. 2.1.8 dargestellt.

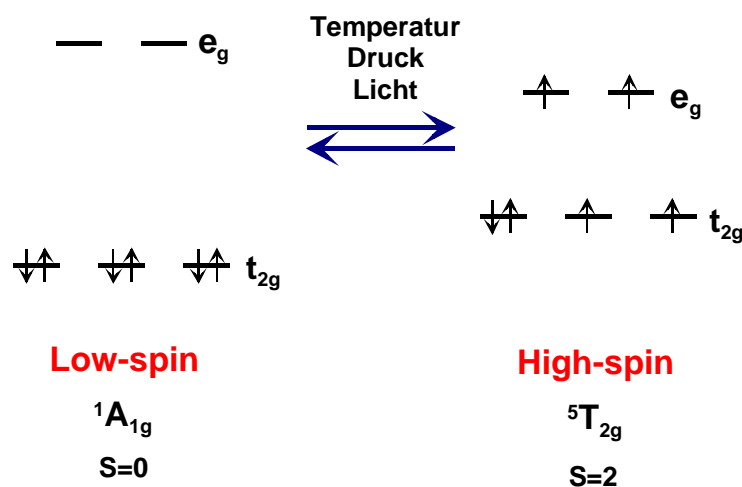


Abbildung 2.1.8: LS- und HS- Konfigurationen eines $3d^6$ Systems

Die schematische Repräsentation der Potentialkurven für den LS- und den HS-Zustand in Abb. 2.1.9 verdeutlicht gleichzeitig die mit einem Spin-Übergang verbundenen Effekte wie die Aufweitung der Metall-Ligand-Abstände und die damit zusammenhängende Verkleinerung der Wellenzahl der Metall-Ligand-Schwingung. Der Energieunterschied ΔE_{HL} hängt primär von der Natur des Ligandenfeldes ab. Als Bedingung für das Auftreten eines LS-HS-Übergangs gilt daher: $|\Delta-P| \sim \Delta E_{HL} \leq kT$

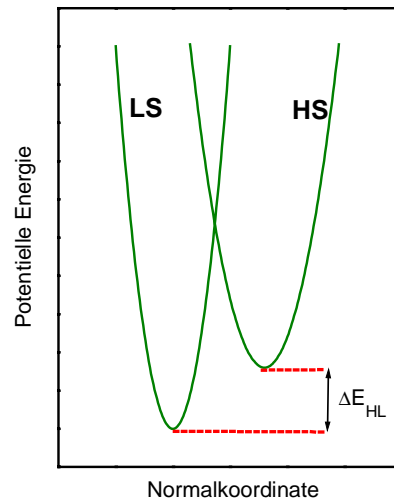


Abbildung 2.1.9: Potentialkurven für den LS- und den HS-Zustand einer *Spin-Crossover* Verbindung

Thermisch induzierte Spin-Übergänge werden durch eine $x_{HS}(T)$ Kurve charakterisiert, wobei

$$x_{HS} = \frac{n_{HS}}{n_{HS} + n_{LS}} \quad (2.1.27)$$

den molaren Anteil der *High-Spin* Moleküle repräsentiert. Der molare Anteil der *Low-Spin* Moleküle x_{LS} berechnet sich demzufolge zu $1 - x_{HS}$. Die kritische oder Übergangstemperatur T_C (oder $T_{1/2}$) ist durch $x_{HS} = x_{LS} = 1/2$ festgelegt.

Thermisch induzierte *Spin-Crossover* können verschiedene Formen annehmen. Sie können abrupt (innerhalb weniger K) oder allmählich über ein großes Temperaturintervall hinweg verlaufen, sie können sowohl am Tieftemperatur- als auch am Hochtemperaturende vollständig ($x_{HS} = 0$ bzw. $x_{HS} = 1$) oder unvollständig ($x_{HS} > 0$ bzw. $x_{HS} < 1$) verlaufen, sie können einstufig oder zweistufig sein, sie können reversibel verlaufen oder eine Hysterese besitzen ($T_{C,Aufheizen} > T_{C,Abkühlen}$), oder sie können Kombinationen all dieser Punkte zeigen. In Abb. 2.1.10 sind einige dieser Möglichkeiten aufgezeigt.

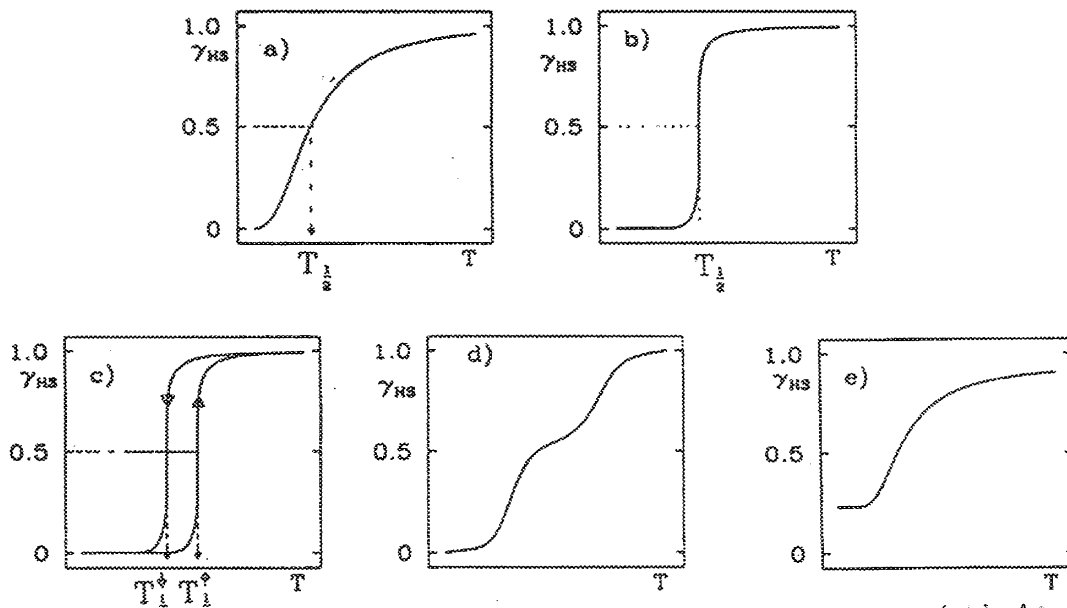


Abbildung 2.1.10: Klassifizierung der *Spin-Crossover* Kurven: a) kontinuierlicher Übergang, b) abrupter vollständiger Übergang ohne Hysterese, c) abrupter vollständiger Übergang mit Hysterese, d) zweistufiger Übergang, e) an beiden Enden unvollständiger Übergang (nach [Güt94])

Welchen Übergang eine bestimmte Verbindung zeigt, hängt von vielerlei Faktoren ab. Diverse Modelle wurden dazu entwickelt. Die meisten von diesen sind thermodynamischer Natur [Adl87, Che64, Güt79, Pur84, Rao81, Sli72, Sor74, Spi82], aber es existieren auch vibronische Modelle, die mit der Elektron-Phonon-Kopplung operieren [Kam79, Zim77], sowie Ising-ähnliche Modelle [Bar72, Waj70], die sowohl auf zweistufige Übergänge [Bou92] als auch auf zweistufige Übergänge in binuklearen Verbindungen [Bou93] ausgedehnt werden können. Am gebräuchlichsten sind das „Domain-Modell“ von Sorai und Seki [Sor74] sowie das „Regular Solution Modell“ von Drickamer [Sli72], die im folgenden näher erläutert werden sollen.

Auf makroskopischer Ebene gilt folgende thermodynamische Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.1.28)$$

wobei jeweils $\Delta X = X_{HS} - X_{LS}$ ($X = G, H$ oder S) ist.

Am Übergang gilt: $\Delta G = 0 \rightarrow T_C = \Delta H / \Delta S$

Die Entropie kann als Summe von elektronischen Termen und Schwingungstermen geschrieben werden: $\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}$ mit $\Delta S_{el} = Nk \ln(\Omega_{HS}/\Omega_{LS})$

Da das Verhältnis der Nuklearkoordinaten Ω konstant ist, ist ΔS_{el} konstant und positiv. ΔS_{vib} ist ebenfalls positiv, da der Metall-Ligand-Abstand im HS-Fall 0.10-0.25 Å größer

ist und daher eine größere Schwingungsunordnung existiert. Da die Übergangstemperatur T_C eine positive Zahl sein muss, folgt aus $\Delta S = \text{positiv}$ auch $\Delta H = \text{positiv}$. Bei Temperaturen kleiner T_C dominiert der Enthalpie-Faktor, ΔG ist positiv und die LS-Spezies überwiegen, bei Temperaturen größer T_C überwiegt der Entropie-Faktor, ΔG ist negativ und die HS-Spezies sind stabiler.

Im Festkörper muss auch im Falle des Fehlens jeglicher Wechselwirkungen zwischen den Molekülen die Mischungsentropie S_{mix} als eine weitere Größe eingeführt werden. Ohne Berücksichtigung dieser erhält man für die Temperaturabhängigkeit der *High-Spin*-Molfraktion x folgenden Ausdruck:

$$x = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C}\right)\right]} \quad (2.1.29)$$

Es zeigt sich, dass ohne die Einführung dieser sog. „Cooperativity“ die unterschiedlichen Erscheinungsformen des *Spin-Crossovers* nicht zu erklären sind. Das „Domain“-Modell geht davon aus, dass die entstehenden HS-Moleküle in der Matrix aus LS-Molekülen Domänen aus n Molekülen ausbilden, während das „Regular Solution“-Modell eine gleichmäßige Verteilung der HS-Spezies als Grundlage hat. Im Rahmen des „Domain“-Modells wird die Schärfe des Übergangs auf die Zahl der Moleküle pro Domäne zurückgeführt (Abb. 2.1.11). Beim „Regular Solution“-Modell wird die Abruptheit des Übergangs in Abhängigkeit von der Größe eines Wechselwirkungsparameters γ beschrieben. Insbesondere das Auftreten einer Hysterese lässt sich sehr gut mit diesem Modell erklären (Abb. 2.1.12).

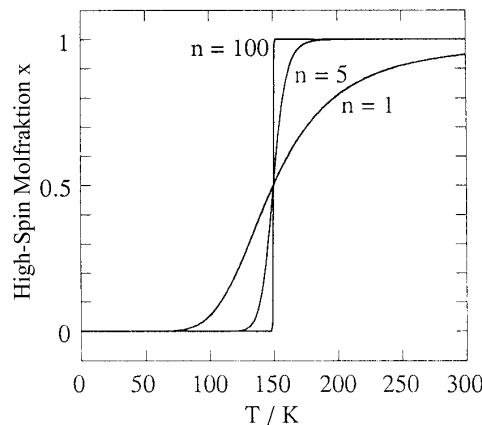


Abbildung 2.1.11: Temperaturabhängigkeit der molaren Fraktion der *High-Spin*-Komponente bei unterschiedlicher Domänengröße (berechnet mit: $T_C = 150$ K, $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

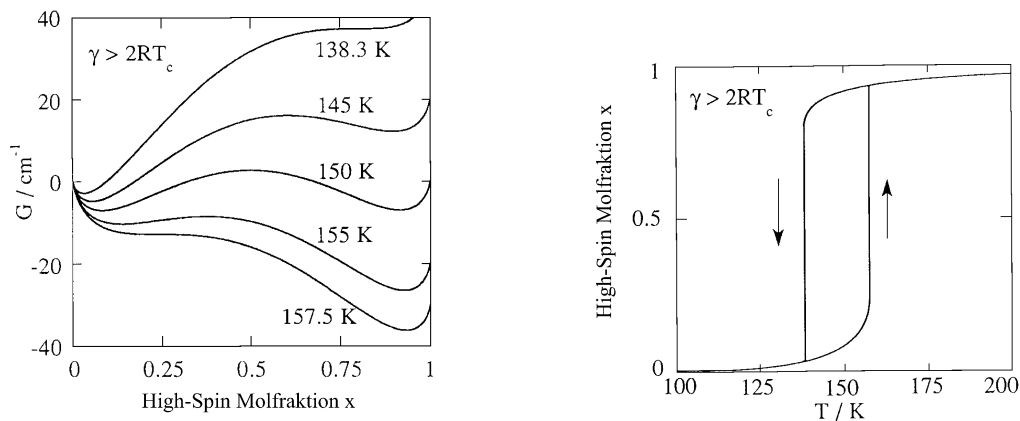


Abbildung 2.1.12: Gibbs Freie Enthalpie G vs x -Kurven nach dem „Regular Solution“ Modell (berechnet für: $T_c = 150$ K, $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$) und die daraus resultierende Hysteresekurve.

2.1.8 Statische und dynamische magnetische Suszeptibilität: Messmethoden

Nach Anlegen eines magnetischen Feldes benötigt die Magnetisierung der Probe einige Zeit, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Die im thermischen Gleichgewicht gemessene magnetische Suszeptibilität nennt man isotherme Suszeptibilität χ_T . Im Wechselstromfeld (AC-Feld) liegt eine andere Situation vor. Die Magnetisierung M_{AC} ist nicht in der Lage, dem sich ändernden Feld ohne Verzögerung zu folgen, es kommt zu einer Phasenverschiebung θ . Die daraus resultierende magnetische Suszeptibilität hat zwei Komponenten:

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad \text{mit} \quad \chi' = (M_0 / H_0) \cos\theta \quad \text{und} \quad \chi'' = (M_0 / H_0) \sin\theta$$

Die in-Phase Komponente (der Realteil) χ' wird auch Dispersion genannt, während die „out of phase“ Komponente (der Imaginärteil) χ'' mit der vom Material aus dem Wechselstromfeld aufgenommenen Energie zusammenhängt und Absorption genannt wird. In aller Regel ist der Imaginärteil klein im Vergleich zu χ' . Er erhält dann Bedeutung, wenn das Material aufgrund innerer Prozesse wie z.B. Phasenumwandlungen die magnetische Energie absorbiert. Das Maximum in χ'' korrespondiert meist sehr gut mit der Phasenumwandlungstemperatur, beispielsweise von einem magnetisch ungeordneten zu einem magnetisch geordneten Zustand.

Die Komponenten der AC-Suszeptibilität hängen von der Frequenz des angelegten Wechselfeldes ab. Ist die Frequenz sehr klein, kann die Magnetisierung ihr leichter folgen, so dass bei $\omega \rightarrow 0$ die isotherme Suszeptibilität erreicht wird. Diese ist vergleichbar mit der im statischen Magnetfeld gemessenen Suszeptibilität. Je größer die

Frequenz wird, desto kleiner wird die AC-Suszeptibilität, bis bei $\omega \rightarrow \infty$ die adiabatische Suszeptibilität gemessen wird.

Die meisten Messmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität beruhen auf einem angelegten statischen Magnetfeld, so dass nur der Realteil von χ zugänglich ist. Man spricht von statischer magnetischer Suszeptibilität.

Die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität lassen sich in zwei Kategorien einteilen: Die sogenannten Induktionsmethoden beruhen auf der Änderung der Induktivität einer Spule in Abhängigkeit von der Magnetisierung der eingeschlossenen Probe. Hiervon unterscheiden sich die Kraftmethoden, bei denen mittels einer empfindlichen Waage über die resultierende Gewichtsänderung der Probe die Kraft erfaßt wird, die eine Probe im inhomogenen Magnetfeld erfährt.

Die bedeutendsten Magnetometer, die auf Induktionsmethoden beruhen, sind das *Foner-* oder *Vibration-Sample-Magnetometer (VSM)*, das *SQUID-Magnetometer* und das *AC-Suszeptometer*. Beim VSM wird eine Probe in einem homogenen Magnetfeld durch Schallwellen mit konstanter Frequenz aus einer Lautsprechermembran zum Schwingen gebracht. Je nach magnetischem Moment der Probe werden diese Schwingungen mehr oder weniger gedämpft. Gemessen wird die in einer um die Probe angeordneten Induktionsspule induzierte Spannung, die proportional dem magnetischen Moment ist.

Das Messprinzip des SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) basiert auf der BCS-Theorie der Supraleitung und der Quantelung der magnetischen Flußdichte in supraleitenden Schleifen. Während der Messung wird eine zylinderförmige Probe durch eine Aufnahmeschleife bewegt, die sich in einem homogenen Magnetfeld befindet. Ein supraleitender Ring wird als Aufnahmespule mit einem weiteren supraleitenden Ring, der als Detektorspule dient, gekoppelt. Die durch die Bewegung der Probe der Länge l und der Masse m durch eine mit der Detektorspule verbundenen Aufnahmeschleife hervorgerufenen Änderungen der magnetischen Flußdichte $\Delta\Phi$ sind proportional den induzierten Spannungsänderungen in der Detektorspule, die wiederum proportional der magnetischen Suszeptibilität der Probe sind:

$$\chi = \frac{\Delta\Phi l}{4\pi m H} \quad (2.1.30)$$

Bei einem AC-Suszeptometer wird die im Inneren einer Detektorspule befindliche Probe einem durch eine Primärspule erzeugten Wechselfeld ausgesetzt. Es wird die durch das Wechselfeld bewirkte Änderung der magnetischen Flußdichte bestimmt. Im Gegensatz zum SQUID wird hier nicht die Position der Probe zum Magnetfeld verändert, sondern die Methode beruht auf der sich ändernden Magnetisierung der Probe im Wechselstromfeld.

Wesentlich älter als die vorher behandelten Methoden sind die auf der Kraftwirkung des magnetischen Feldes aufbauenden Methoden. Bei der Gouy- wie auch bei der Faraday-Methode wird aus der Gewichtsänderung der Probe beim Einschalten eines magnetischen Feldes die Suszeptibilität berechnet. Bei der *Methode nach Gouy* befindet sich eine zylinderförmige Probe teils im Zentrum zwischen zwei Magneten, die ein homogenes Magnetfeld erzeugen, teils weit außerhalb des homogenen Feldes, wo die Feldwirkung gegen Null geht. Die Probe erfährt somit den gesamten Feldstärkegradienten. Nachteile dieser Methode sind große Probenmengen im Gramm-Bereich und die Forderung einer über das gesamte Probenvolumen konstanten Dichte. Außer bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität von Lösungen findet diese Methode heute kaum noch Verwendung. Ebenfalls von abnehmender praktischer Bedeutung ist heute die *Methode nach Faraday und Curie*, bei der durch die besondere Formgebung der Polschuhe des Magneten erreicht wird, dass das Produkt aus magnetischer Feldstärke und Feldgradient, $H \cdot dH/dz$, über das Volumen der Probe konstant ist. Die Probe befindet sich in der Regel in einem kleinen Quarzschälchen, dass über einen Quarzfaden mit einer Mikrowaage verbunden ist. Die Vorteile dieser Methode sind, dass geringe Probenmengen genügen (5-30 mg) und eine homogene Dichte nicht gefordert wird. Vor allem der letzte Punkt ist für eine hohe Reproduzierbarkeit der ermittelten Werte verantwortlich.

$$\Delta m = \frac{\Delta F}{g} \quad \text{mit} \quad \Delta F = \chi_g m H \left(\frac{dH}{dz} \right) \quad (2.1.31)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Mikrowaagen, die nach der Faraday-Methode arbeiten, sowie ein AC-Suszeptometer verwendet (s. Kap. 3.5 und 3.6).

2.1.9 Ermittlung der Austauschparameter

Die experimentelle Bestimmung der Austauschparameter kann prinzipiell durch direkte Methoden, welche unmittelbar Informationen über die Energieabstände zwischen den einzelnen Spinzuständen liefern, oder aber durch indirekte Methoden, bei denen die Temperaturabhängigkeit von Größen gemessen wird, die von der unterschiedlichen Besetzung der verschiedenen Spinzustände beeinflusst werden, erfolgen.

Die wichtigste direkte Methode zur Ermittlung der Austauschintegrale J_{ij} ist die inelastische Neutronenstreuung, welche auf einem neutroneninduzierten Übergang zwischen den verschiedenen Spinzuständen beruht. Die Energieaufspaltung - und damit die Kopplungskonstante J - lässt sich aus dem „Energiegewinn“ bzw. „Energieverlust“

der inelastisch gestreuten Neutronen im Vergleich zu den elastisch gestreuten bestimmen.

Zu den indirekten Verfahren gehören temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität, ESR-Messungen, Messung molarer Wärmekapazitäten, MCD-Spektroskopie, Mössbauer- und NMR-Spektroskopie. Die temperaturabhängige Bestimmung magnetischer Suszeptibilitäten liefert die genauesten Werte der Austauschkopplungs-konstanten J , während die anderen Methoden zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung, der Spin-Bahn-Kopplungskonstante oder des g -Tensors teilweise deutlich besser geeignet sind.

Nach dem van Vleck'schen Ansatz (Gl. 2.1.11) benötigt man hierzu die relativen Energien E_i der verschiedenen Spinzustände S_i in Abhängigkeit von der Kopplungskonstanten J_{ij} . Diese können nach zwei Methoden erhalten werden. Bei dem allgemein anwendbaren Energiematrixverfahren [Gri71, Hat76, Jot70] werden - rechnerisch aufwendig - die Energieeigenwerte des Hamilton-Operators aus der Energiematrix berechnet.

Mit dem Kambe'schen Vektorkopplungsmodell [Kam50] sind nur die relativen Energien der einzelnen Spinzustände zugänglich; Absolutwerte können mit diesem Verfahren nicht berechnet werden. Die Anwendung dieses einfachen Modells beschränkt sich auf Dimere, symmetrische Trimere und hochsymmetrische Oligomere. Die Anwendung sei hier für den Fall eines dinuklearen Eisenkomplexes ($S_1 = S_2 = 5/2$, vgl. Kap. 6) demonstriert:

Der HDvV-Hamilton-Operator für dieses System lautet:

$$\hat{H} = -2J_{12}(\hat{S}_1\hat{S}_2) \quad (2.1.32)$$

Koppelt man die Spindrehimpulse wie folgt

$$\vec{S}_{\text{ges}} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (2.1.33)$$

und quadriert die Vektorsummen

$$\vec{S}_{\text{ges}}^2 = \vec{S}_1^2 + 2\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_2^2, \quad (2.1.34)$$

so erhält man nach Umformen und Einsetzen in Gl. 2.1.32

$$\hat{H} = -J_{12}(\vec{S}_{\text{ges}}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2). \quad (2.1.35)$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung für einen beliebigen Drehimpuls lautet:

$$\hat{L}^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi \quad (2.1.36)$$

Mit $\vec{S}_1 = \vec{S}_2 = \vec{S}$ ergibt sich hieraus für die Energieeigenwerte die Beziehung:

$$E(S_{\text{ges}}) = -J_{12} [S_{\text{ges}}(S_{\text{ges}} + 1) - 2S(S + 1)] \quad (2.1.37)$$

Nach den Regeln der Vektoraddition kann der Gesamtdrehimpuls folgende Werte annehmen:

$$S_{\text{ges}} = S + S, S + S - 1, \dots, |S - S| \quad (2.1.38)$$

Damit ergeben sich die in Tabelle 2.6 dargestellten relativen Energien der Spinzustände

S_{ges}	$S_{\text{ges}}(S_{\text{ges}}+1)$	$\omega(S_{\text{ges}})$	$E(J_{12})$
0	0	1	$35/2 J_{12}$
1	2	3	$31/2 J_{12}$
2	6	5	$23/2 J_{12}$
3	12	7	$11/2 J_{12}$
4	20	9	$-5/2 J_{12}$
5	30	11	$-25/2 J_{12}$

Tabelle 2.6: Berechnung der relativen Energien der Spinzustände für ein $S = 5/2$ Dimer.

Setzt man diese Energieeigenwerte in die van Vleck'sche Gleichung (2.1.11) ein, so erhält man einen Ausdruck, der unter Variation von J_{12} an die experimentellen Daten angepasst werden kann:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{6 \exp\left(\frac{-31J_{12}}{2kT}\right) + 30 \exp\left(\frac{-23J_{12}}{2kT}\right) + 84 \exp\left(\frac{-11J_{12}}{2kT}\right) + 180 \exp\left(\frac{5J_{12}}{2kT}\right) + 330 \exp\left(\frac{25J_{12}}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{-35J_{12}}{2kT}\right) + 3 \exp\left(\frac{-31J_{12}}{2kT}\right) + 5 \exp\left(\frac{-23J_{12}}{2kT}\right) + 7 \exp\left(\frac{-11J_{12}}{2kT}\right) + 9 \exp\left(\frac{5J_{12}}{2kT}\right) + 11 \exp\left(\frac{25J_{12}}{2kT}\right)} \quad (2.1.39)$$

Erweitern mit $\exp((35/2) J_{12} / kT)$ und Kürzen ergibt den endgültigen Ausdruck:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2 \exp\left(\frac{2J_{12}}{kT}\right) + 10 \exp\left(\frac{6J_{12}}{kT}\right) + 28 \exp\left(\frac{12J_{12}}{kT}\right) + 60 \exp\left(\frac{20J_{12}}{kT}\right) + 110 \exp\left(\frac{30J_{12}}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(\frac{2J_{12}}{kT}\right) + 5 \exp\left(\frac{6J_{12}}{kT}\right) + 7 \exp\left(\frac{12J_{12}}{kT}\right) + 9 \exp\left(\frac{20J_{12}}{kT}\right) + 11 \exp\left(\frac{30J_{12}}{kT}\right)} \quad (2.1.40)$$

Entsprechende analytische Gleichungen für andere Spinsysteme finden sich in [Sin70] und [OC02].

2.2 Flüssigkristalline Phasen und ihre Charakterisierung

2.2.1 Die flüssigkristallinen Phasen

Insbesondere bei molekularen organischen Verbindungen können sich zwischen dem Festkörper (dreidimensionale Ordnung) und dem flüssigen Zustand (nur Nahordnung möglich) weitere Zustandsformen der Materie, die flüssigkristallinen Phasen, ausbilden. Diese "Zwischenphasen" oder Mesophasen hängen sehr stark von der Struktur und Geometrie der beteiligten Moleküle ab.

Das folgende Schema gibt einen groben Überblick über die Klassifizierung der flüssigkristallinen Phasen:

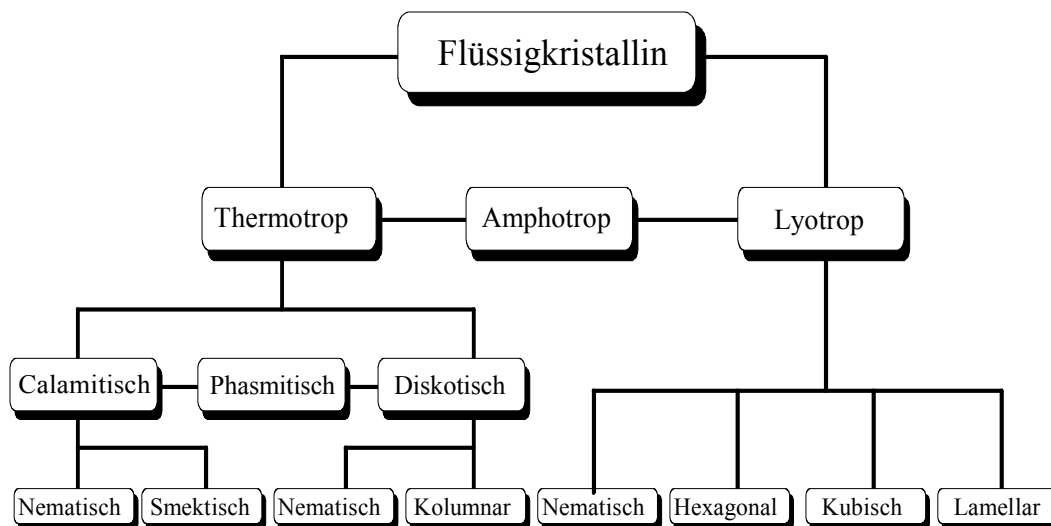


Abbildung 2.2.1: Mögliches Klassifizierungsschema für flüssigkristalline Phasen.

Ein Stoff ist dann lyotrop-flüssigkristallin, wenn die Mesophase in einem bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereich in einer Lösung auftritt. Gewöhnlich besteht die molekulare Architektur dieser mesogenen Moleküle aus einer aliphatischen Kette und einem ionischen Rest.

Bei thermotropen Flüssigkristallen treten die Mesophasen in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Zylinderförmige Moleküle bilden sogenannte calamitische Flüssigkristalle aus, scheibchenförmige Moleküle generieren diskotische Mesophasen. Thermodynamisch stabile Phasen treten sowohl beim Erwärmen als auch beim Abkühlen auf und werden enantiotrop genannt. Thermodynamisch instabile (monotrope) Phasen werden in aller Regel nur beim Abkühlen beobachtet.

Abhängig von ihrem Ordnungsgrad können calamitische Flüssigkristalle weiter unterteilt werden. Bei der nematischen flüssigkristallinen Phase liegt eine spontane Orientierung der molekularen Längsachse der zylinderförmigen Moleküle vor. Im Falle der smektischen Phasen sind die Moleküle darüber hinaus in Schichten angeordnet, deren Schwerpunkte in mehr oder weniger äquidistanten Ebenen liegen.

Je nach Ordnung in und zwischen den Schichten können verschiedene smektische Mesophasen ausgebildet werden. In der smektischen A-Phase, die analog zur nematischen Phase uniaxial ist, sind die Moleküle in Schichten mit der Schichtennormale parallel zur Moleküllängsachse angeordnet. Die smektische C-Phase ist dadurch charakterisiert, dass die Moleküle einen bestimmten Neigungswinkel zwischen der Moleküllängsachse und der Schichtennormalen besitzen. Dieser Winkel kann experimentell bis zu 45° betragen. Die Schichtdicke einer smektischen C-Phase ist somit im allgemeinen kleiner als die Länge der Moleküllängsachse.

In Abb. 2.2.2 sind diese drei fluiden flüssigkristallinen Phasen (nematisch, smektisch A und smektisch C) schematisch dargestellt.

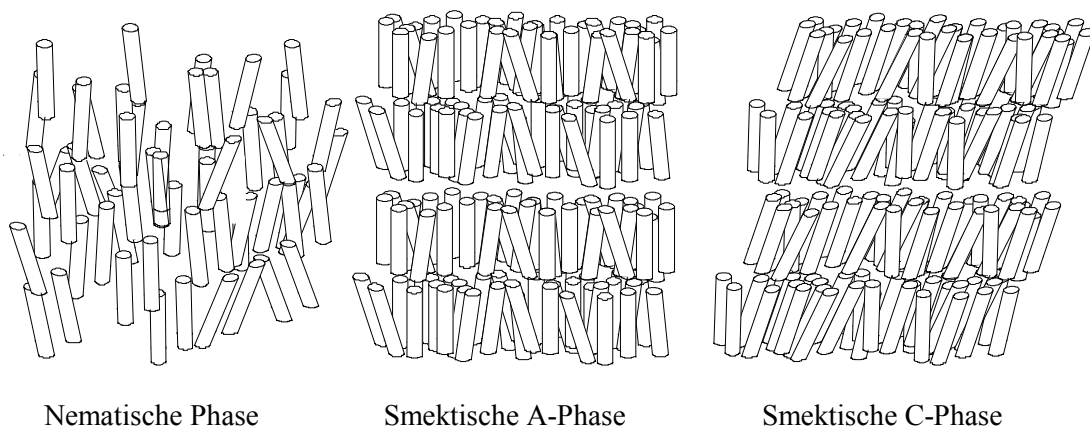


Abbildung 2.2.2: Schematische Darstellung der fluiden flüssigkristallinen Phasen.

Wenn zylinderförmige Moleküle zusätzlich innerhalb der Schichten und/oder zwischen den Schichten geordnet vorliegen, entstehen hochgeordnete Phasen; diese werden auch als "kristalline Flüssigkristalle" bezeichnet. Im Unterschied zu diesen ist die Viskosität der nematischen und der smektischen A- und C-Phase niedriger.

Bilden die Schwerpunkte bei orthogonalen Strukturen eine hexagonale Packung mit nur kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Schichten, spricht man von einer hexagonalen smektischen B-Phase. Bei dieser ist auch die Ordnung innerhalb der Schichten kurzreichweitig. Im Gegensatz zur smektischen B-Phase ist die smektische strukturelle Einheit in der I-Phase über die Ecke, in der F-Phase über die Kante des Hexagons geneigt (siehe Abb. 2.2.3).

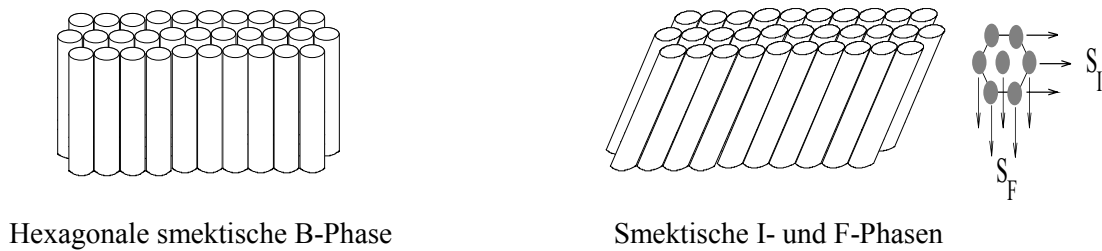


Abbildung 2.2.3: Schematische Darstellung der smektischen B_{hex} , I- und F-Phasen

Darüber hinaus existiert eine Gruppe hochgeordneter Phasen, die langreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Schichten und daher einen höheren Grad an Kristallinität besitzen als die B_{hex} , I- oder F-Phasen. Existiert eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den Schichten mit hexagonaler Packung, liegt eine „kristalline“ smektische B-Phase vor. Wie im vorhergehenden Fall sind auch hier zwei Möglichkeiten der Neigung der smektischen strukturellen Einheit gegeben, die zu den "kristallinen" smektischen J- bzw. G-Phasen führen (siehe Abb. 2.2.4).

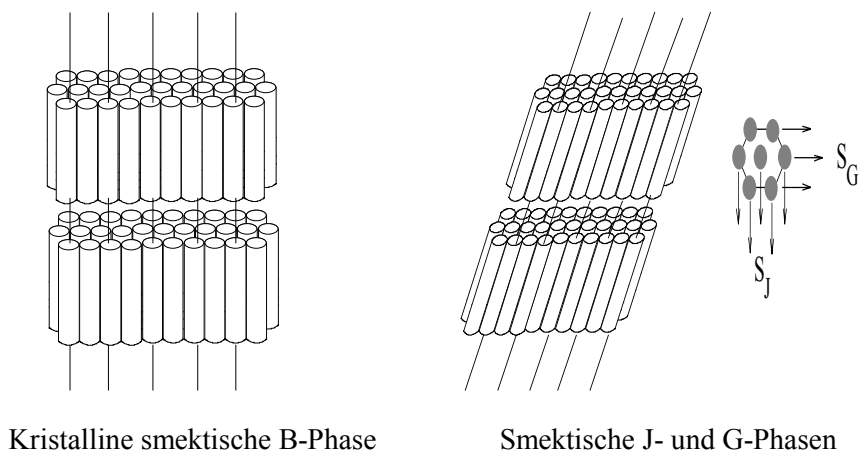


Abbildung 2.2.4: Schematische Darstellung der smektischen B_{cryst} , J- und G-Phasen

Liegen Beschränkungen der freien Rotation der Moleküle um die Längsachse vor, kann eine orthorhombische Packung auftreten, die als smektische E-Phase bezeichnet wird. Die aus dieser fischgrätenartigen Anordnung ableitbaren, geneigten Phasen bezeichnet man als smektische K- bzw. H-Phase (siehe Abb. 2.2.5).

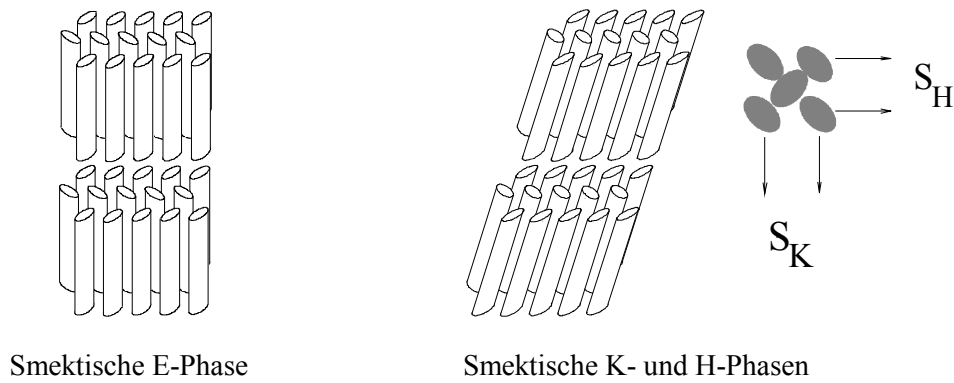


Abbildung 2.2.5: Schematische Darstellung der orthorhombischen E-Phase und der monoklinen K- und H-Phasen.

Enthält die mesogene Verbindung ein Chiralitätszentrum, spricht man bei nematischen Phasen von cholesterischen bzw. verdrehten nematischen Phasen. Verdrehte geneigte smektische Phasen, die aus chiralen Molekülen aufgebaut sind, weisen interessante elektrische Eigenschaften auf. So ist das Vorhandensein transversaler polarer Achsen im Molekül eine der Voraussetzungen für das Auftreten von Ferro-, Ferri- bzw. Antiferroelektrizität innerhalb der Mesophase. Insbesondere die chiralen smektischen C-Phasen sind in Bezug auf potentielle Anwendungen sehr interessant, da diese kürzere Schaltzeiten besitzen als nematische Phasen.

Bei diskotischen flüssigkristallinen Phasen steht die Orientierungsachse senkrecht zur Molekülebene. Diese Phasen können unterteilt werden in nematische und kolumnare Phasen. In der nematischen Phase sind die Molekülschwerpunkte zufällig angeordnet, es besteht aber eine bevorzugte Orientierungsrichtung der Molekülebenen. In den kolumnaren Phasen sind die Scheiben gestapelt, sie besitzen eine weitreichende Positionsordnung; die Molekülschwerpunkte bilden lineare Ketten. In Abhängigkeit von der Position der Moleküle können geneigte, hexagonale und orthogonale Phasen auftreten (siehe Abb. 2.2.6).

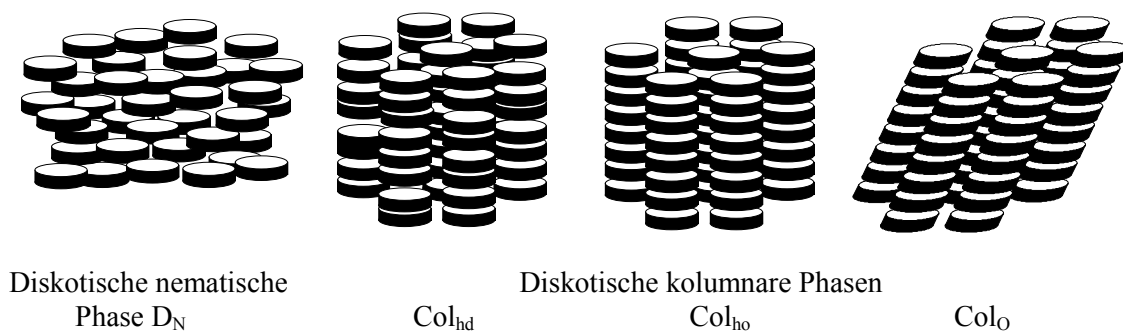


Abbildung 2.2.6: Schematische Darstellung einiger diskotischer Mesophasen.

Die Charakterisierung einer flüssigkristallinen Phase verlangt gewöhnlich die Anwendung mehrerer Untersuchungsmethoden. Die Phasenumwandlungstemperaturen lassen sich in den meisten Fällen mittels der *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* gut charakterisieren. Mit dieser Methode sind auch die thermodynamischen Kenngrößen (Umwandlungsenthalpie und -entropie) des Phasenübergangs zugänglich. Bei calamitischen und diskotischen Flüssigkristallen besitzt der Phasenübergang von der kristallinen Phase zur Mesophase für gewöhnlich eine höhere Enthalpie als der oder die nachfolgenden Übergänge. Das Verhältnis der beobachteten Umwandlungsenthalpien gibt hier erste Hinweise auf die dabei auftretenden Phasen. Die eindeutige Bestimmung dieser Phasen erfolgt letztendlich mittels Polarisationsmikroskopie und vor allem durch die Anwendung von Röntgenbeugungsmethoden.

2.2.2 Bestimmung von flüssigkristallinen Phasen mit dem Polarisationsmikroskop

Der Terminus *Textur*, der von Friedel eingeführt wurde [Fri31], bezeichnet das Bild einer dünnen Schicht eines Flüssigkristalls unter einem Mikroskop, gewöhnlich in polarisiertem Licht betrachtet. Die Grundmerkmale der verschiedenen Texturtypen werden durch das Auftreten von unterschiedlichen Defekten hervorgerufen. Im Festkörper haben Defekte in aller Regel submikroskopische Dimensionen, während in Flüssigkristallen Defektstrukturen oft schon unter einem Mikroskop mit geringer Auflösung zu sehen sind. Der Grund dafür ist der viel geringere Energiebetrag, der im Flüssigkristall im Vergleich zum Festkörper zur Stabilisierung des Defektes aufgebracht werden muss. Daher werden in Flüssigkristallen stärkere Störungen der Ordnung und damit größere Defektstrukturen beobachtet. Die Größe und Erscheinungsform der Defektstrukturen ist von den Oberflächenbedingungen ebenso abhängig wie von der Art und Anzahl von Verunreinigungen und von den Umweltbedingungen (z.B. Druck, Temperatur) während des Auftretens der flüssigkristallinen Phase. Temperaturabhängige polarisationsmikroskopische Untersuchungen eignen sich nicht nur zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen, sondern in den meisten Fällen auch zur qualitativen Charakterisierung der auftretenden flüssigkristallinen Phasen.

Nematische Phasen zeigen unter dem Polarisationsmikroskop die sogenannte Schlieren-Textur [Neh72, Sau73]. Die Moleküle sind parallel (planar) oder senkrecht (homöotrop) zum Substrat orientiert und zeigen Linien mit Disklinationen. Nematische Phasen besitzen im Normalfall einen Ordnungsparameter S zwischen 0.3 und 0.7. Der temperaturabhängige Ordnungsparameter beschreibt die Orientierung der molekularen Längsachsen in Bezug auf eine gegebene Vorzugsrichtung.

Typisch für nichtplanare smektische A-Phasen ist eine fokal-konische Textur [Fri10, Bou72]. Dicke Proben zeigen häufig polygonale Texturen, während dünne Proben zu Fächertexturen neigen. Sind die Moleküle dagegen mit ihrer Längsachse parallel zur Richtung des einfallenden Lichtes und senkrecht zur Glasplatte ausgerichtet, spricht man von einer homöotropen Orientierung. In sehr gut orientierten Proben wird das Licht fast komplett ausgelöscht, in der dunklen Textur sind nur einige schmale Streifen und einige Reflexionen an den Tropfengrenzen zu sehen. Der Ordnungsparameter S variiert bei smektischen A-Phasen gewöhnlich zwischen 0.6 und 0.9.

Im Falle der nichtplanaren smektischen C-Phase ist die Textur typischerweise ebenfalls fokal-konisch [Arn59], am häufigsten treten Fächertexturen und gebrochene Fächertexturen auf. Für den Fall einer planaren Orientierung der Moleküle ist ähnlich der nematischen Phase eine Schlieren-Textur beobachtbar [Arn63]. Diese Textur zeigt allerdings, bedingt durch die Biaxialität der smektischen C-Phase, eine starke Einschränkung der Hell-Dunkel-Bereiche.

Bei chiralen smektischen Phasen ist der Direktor zweier aufeinanderfolgender fiktiver Schichten um einen bestimmten Betrag gedreht. Da der Drehsinn immer der gleiche ist, führt dies zu einer helikalen Struktur der Phase. Der Abstand, der einer 360° -Drehung des Direktors zugeordnet werden kann, wird als Ganghöhe oder "Pitch" bezeichnet. Diese charakteristische Größe lässt sich aus der Analyse der typischerweise auftretenden Fächertexturen bestimmen.

Die Zuordnung der unterschiedlichen kolumnaren diskotischen Mesophasen aufgrund der beobachtbaren Texturen ist sehr schwierig, da diese kaum charakteristische Merkmale besitzen.

Eine Übersicht mit Abbildungen aller typischen Texturen ist in [Dem78] zu finden.

2.2.3 Bestimmung von flüssigkristallinen Phasen mittels Röntgenbeugungsmethoden

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen alleine führen oft nicht zu eindeutigen Phasenzuordnungen. Die Unterscheidung zwischen smektischen und nematischen Phasen ist zwar eindeutig möglich, die meisten Texturen können jedoch bei verschiedenen Phasen auftreten, so dass von der polarisationsmikroskopischen Betrachtung her nicht immer eine sichere Zuordnung möglich ist.

Zur eindeutigen Charakterisierung bedient man sich Röntgenbeugungsmethoden. Strukturelle Untersuchungen sind auch hier problematisch, da die Molekülschwerpunkte in einer flüssigkristallinen Phase nicht auf festen Gitterpositionen fixiert sind, d.h. keine dreidimensionale periodische Anordnung vorliegt. Röntgenbeugungsexperimente erlauben aber immerhin die Phasencharakterisierung sowie die Bestimmung von

Schichtdicken, mittleren Molekülabständen und Korrelationslängen, wobei Aufnahmen an orientierten Proben mehr Informationen liefern als solche an nicht orientierten Proben.

Orientierte Proben zeigen auf einer Flachfilmaufnahme keine Ringe, sondern äquatoriale und meridionale Reflexe. Die äquatorialen Reflexe enthalten Informationen über die lateralen Molekülabstände D , während die meridionalen Reflexe die Schichtenabstände der smektischen Phasen bzw. die Fluktuationswellenlänge der nematischen Phasen wiedergeben, die beide durch den Wert d gekennzeichnet werden. Die typischen Verbreiterungen der Linienprofile der Reflexe werden durch das Fehlen äquidistanter Gitterposition der Moleküle hervorgerufen.

Zur Berechnung der gesuchten Abstände wird die fundamentale Bragg-Gleichung herangezogen.

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.2.1)$$

d beschreibt hierbei die Schichtdicke bzw. Fluktuationswellenlänge, Θ ist der Beugungswinkel und λ ist die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung. n beschreibt die Beugungsordnung.

Bei Proben mit zylinderförmiger Molekülgestalt muss zur Berechnung der zwischenmolekularen Abstände D aus den äquatorialen Reflexen ein Korrekturfaktor verwendet werden [DeV70, DeV72, Bau89], der zu einer modifizierten Bragg-Gleichung führt:

$$D = 1.117 \cdot n\lambda / 2 \sin \Theta \quad (2.2.2)$$

Im Folgenden werden einige spezifische Merkmale der einzelnen Phasen anhand ihrer Flachfilmaufnahmen dargelegt. Aus der Projektion dieser zweidimensionalen Filme auf eine eindimensionale Abstandsfunktion resultieren die Röntgendiffraktogramme an nicht orientierten Proben.

Das Diffraktionsmuster einer nematischen Phase zeigt zwei diffuse Reflexe (Halos), wobei der äußere Reflex mit dem mittleren senkrechten Molekülabstand korreliert, während der innere die Fluktuationswellenlänge widerspiegelt. Smektische A- bzw. C-Phasen zeigen für den Weitwinkelreflex ein ähnliches Bild wie die nematische Phase. Aufgrund der Schichtenstruktur der smektischen Phasen ist der innere Reflex aber scharf. Häufig treten Reflexe höherer Ordnungen auf.

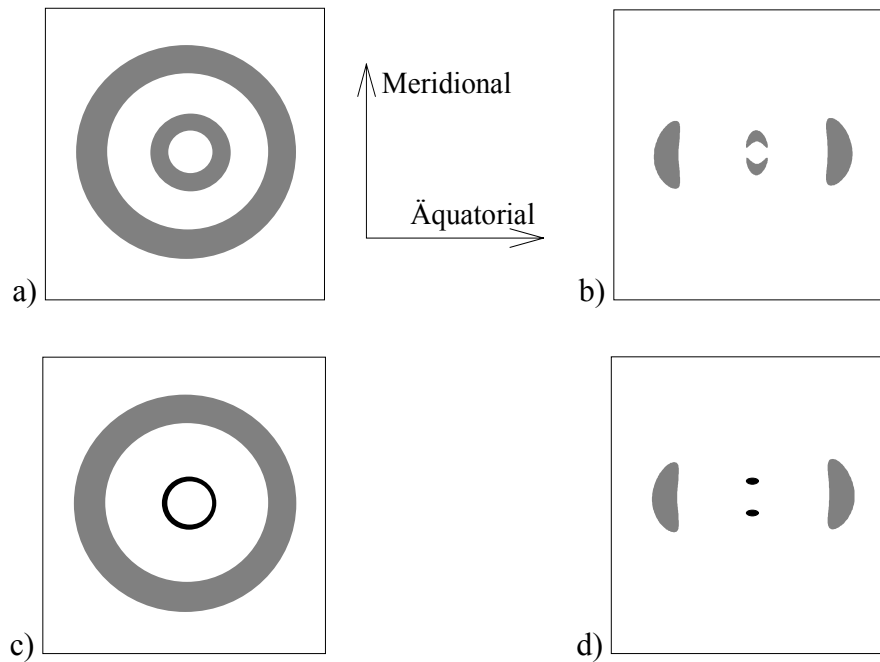


Abbildung 2.2.7: Röntgenmuster der nematischen Phase (a,b) bzw. der smektischen A-Phase (c,d) im nicht-orientierten (a,c) bzw. orientierten Zustand (b,d).

Smektische C-Phasen können mehrere Strukturvarianten aufweisen. Bei geneigten Molekülen in den Schichten befinden sich die diffusen Weitwinkelhalos nicht mehr genau in der äquatorialen Position. Sind dagegen die Schichten geneigt, sind die inneren Reflexe aus der meridionalen Position verschoben.

Bei nicht orientierten Proben sind smektische A- und C-Phasen nicht unterscheidbar.

Hochgeordnete „kristalline“ flüssigkristalline Phasen zeigen dagegen mehrere und insbesondere auch (hkl)-Reflexe. Charakteristisch sind vor allem scharfe Reflexe in der Weitwinkelregion. Die Unterscheidung der einzelnen Phasen erfolgt über die Anzahl, Position und Intensität der auftretenden Reflexe, d.h. der Art der Elementarzelle.

2.3 Metallomesogene

Unter Metallomesogenen versteht man Metallkomplexe, die flüssigkristalline Phasen ausbilden. Metallomesogene sind bereits seit über 80 Jahren bekannt [Vor10, Vor23], doch erst seit etwa 20 Jahren werden systematische Untersuchungen an dieser Substanzklasse durchgeführt [Gir77]. In den letzten Jahren sind dazu einige Übersichtartikel erschienen [Gir91, Esp92, Hud93, Nev96, Gir98, Hos98a, Pra98]. Grundsätzlich sind die strukturellen Anforderungen an Metallkomplexe zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen analog denen rein organischer Mesogene. Flüssigkristalle benötigen ein starres (aromatisches) Zentrum, stark polarisierende Einheiten (z.B. Phenylringe, Carbonyl- oder Estergruppen, Imine oder Nitrile) sowie lange flexible n-Alkyl- oder n-Alkoxy substituenten am starren Zentrum. Üblicherweise befindet sich das Metallzentrum im oder nahe am Molekülschwerpunkt, nur wenige abweichende Beispiele sind bekannt. Gewöhnlich sind die Liganden selbst auch flüssigkristallin. Bei einigen Metallomesogenen trifft dies jedoch nicht zu. Erst die Anbindung mehrerer Liganden an das Metallzentrum verleiht in diesen Fällen den Komplexen die zur Ausbildung mesogener Phasen benötigte Formanisotropie. Ändert sich durch den Metalleinbau die Molekülform nicht oder nur leicht, so weisen die Metallkomplexe oft ein den Liganden analoges Phasenverhalten auf. Bei drastischen Änderungen der Molekülform durch den Metalleinbau wird dagegen ein deutlich modifiziertes Phasenverhalten beobachtet.

Mittlerweile sind auf der Basis von über 30 Ligandentypen, von nahezu allen d-Block-Elementen und selbst von allen Lanthanoiden Metallomesogene hergestellt worden. Die strukturelle Vielfalt, die auch durch das Vorkommen aller Koordinationszahlen von 2 bis 9 belegt wird, ist enorm. Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über dieses Forschungsgebiet geben und versuchen, eine Klassifizierung anhand der verwendeten Liganden und Metallzentren vorzunehmen. Schwerpunkte bilden dabei die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Salicylaldimin-Komplexe, Lanthanoid-Metallomesogene und die magnetische Eigenschaften von Metallomesogenen.

Mesogene Eigenschaften in Zusammenhang mit metallhaltigen Verbindungen wurden erstmals bei Alkaliseifen beschrieben [Vor10]. Bis heute sind etwa 100 flüssigkristalline Carboxylat-Metallkomplexe bekannt, obwohl das Interesse an dieser Klasse in den letzten Jahren merklich abgenommen hat. Besonders vielfältig ist in dieser Gruppe die Art der eingesetzten Metallzentren. So wurden neben mesogenen Alkali- und Erdalkali-Carboxylaten, zweikernigen Kupfer-Carboxylaten, Rhodium-Alkyloxybenzoaten, Chrom- und Molybdän-Alkanoaten und Ruthenium-Alkanoaten vor allem Blei-Carboxylate, aber auch Cer-, Thallium und Cadmium-Alkanoate beschrieben [Ser96].

Während alle zweikernigen Komplexe columnare Phasen ausbilden, finden sich bei den Blei-Verbindungen ausschließlich smektische Mesophasen. Sowohl columnare als auch calamitische Phasen wurden bei Nickel- und Palladium-Dithiocarboxylaten gefunden [u.a. Oht90 (Abb. 2.3.1a)]. Bedingt durch ihre mehrkernige Struktur fanden die ersten magnetischen Untersuchungen von Metallomesogenen an austauschgekoppelten Kupfercarboxylaten statt [Gir85].

Malthête und Billard berichteten 1976 über die ersten flüssigkristallinen Ferrocene [Mal76]. Insbesondere Deschenaux [Des93a, Des93b (Abb. 2.3.1b)] und Hanasaki [Han93, Han94] arbeiteten in den letzten Jahren intensiv mit diesen Verbindungen. Einen Überblick geben Thompson *et al.* [Tho93]. In den letzten Jahren wurde mehrfach berichtet, dass Ferrocene an Dendrimere [Des97] bzw. chirale Flüssigkristalle [Ses98] gekoppelt werden können. Auch flüssigkristalline Ruthenocene sind bekannt [Des93c]. Bei Ferrocenverbindungen treten sowohl nematische als auch smektische A- und C-Phasen auf.

Die ersten systematischen Untersuchungen an Metallomesogenen wurden an Nickel-Dithiolaten durchgeführt [Gir77]. In der Folgezeit wurden auch Dithiene und andere schwefelhaltige Liganden in die Untersuchungen mit einbezogen. Insbesondere die Arbeitsgruppen um Giroud [Gir80], Veber [Veb83] und Ohta [Oht87] untersuchten diese Substanzgruppe in den 80er Jahren. Weitaus mehr Interesse bis in die Gegenwart besteht allerdings an Metallomesogenen mit β -Diketon-, Dialdehyd- und Enaminoketon-Liganden. Auch hier ist das Spektrum der auftretenden Phasen sowie der verwendeten Metalle beachtlich. Je nach Ligandenform können nematische [z.B. Müh89 (Abb. 2.3.1c)], smektische [Tho92] oder diskotische Phasen auftreten [u.a. Bar98, Oht85]. Neben Kupfer wurden Nickel, Cobalt [Kro98] und Vanadium [Zhe93] als Metallzentren verwendet. Die von Salas *et al.* synthetisierten Kupfer-Malondialdehyd-Komplexe zeigen nematische Mesophasen [Sal94]. Diskotische dinukleare Kupferkomplexe mit Triketonato- bzw. Iminopropanol-Liganden wurden von Lai *et al.* beschrieben [Lai97a, Lai97b]. Swager *et al.* wiederum verwendeten drei anstatt zwei Diketonliganden zur Synthese von oktaedrischen Metallomesogenen [Swa95, Trz99]. Auch hier wurden je nach Ligand smektische oder columnare Phasen gefunden.

Eine ganze Reihe Metallomesogene mit einzähnigen Liganden sind bekannt. Solche Liganden können z.B. Nitrile, Pyridine, Amine oder Thiolate sein. Flüssigkristalline Phasen bilden sich besonders bei Verwendung von Metallen aus, die kleine Koordinationszahlen bevorzugen. So sind Komplexe dieser Art mit Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Silber und Gold beschrieben worden [Ser96]. Arbeiten über flüssigkristalline

Stilbazolkomplexe sind vor allem von Bruce *et al.* [Bru86, Rou90, Don97 (Abb. 2.3.1d)] veröffentlicht worden. Bedingt durch die lineare Form der Koordination treten bei dieser Klasse nur calamitische Phasen auf.

Die zweitgrößte Gruppe der Metallomesogene bilden metallorganische Palladium- oder Platin- Azobenzol- oder Iminobenzol-Komplexe. Weit über 100 Verbindungen dieser Klasse sind vor allem von Ghedini *et al.* [Ghe83, Ghe93, Ghe98 (Abb. 2.3.1e)], Espinet *et al.* [Esp90, Bue96] und Serrano *et al.* [Bar87 (Abb. 2.3.1f), Ros91, Bae96] charakterisiert worden. Viele von ihnen besitzen ein Chiralitätszentrum und zeigen ferroelektrisches Verhalten [u.a. Tho96]. Eine Vielzahl von nematischen, cholesterischen und vor allem smektischen Phasen wurde in dieser Klasse der Metallomesogene gefunden. In Ausnahmefällen treten auch columnare Phasen auf.

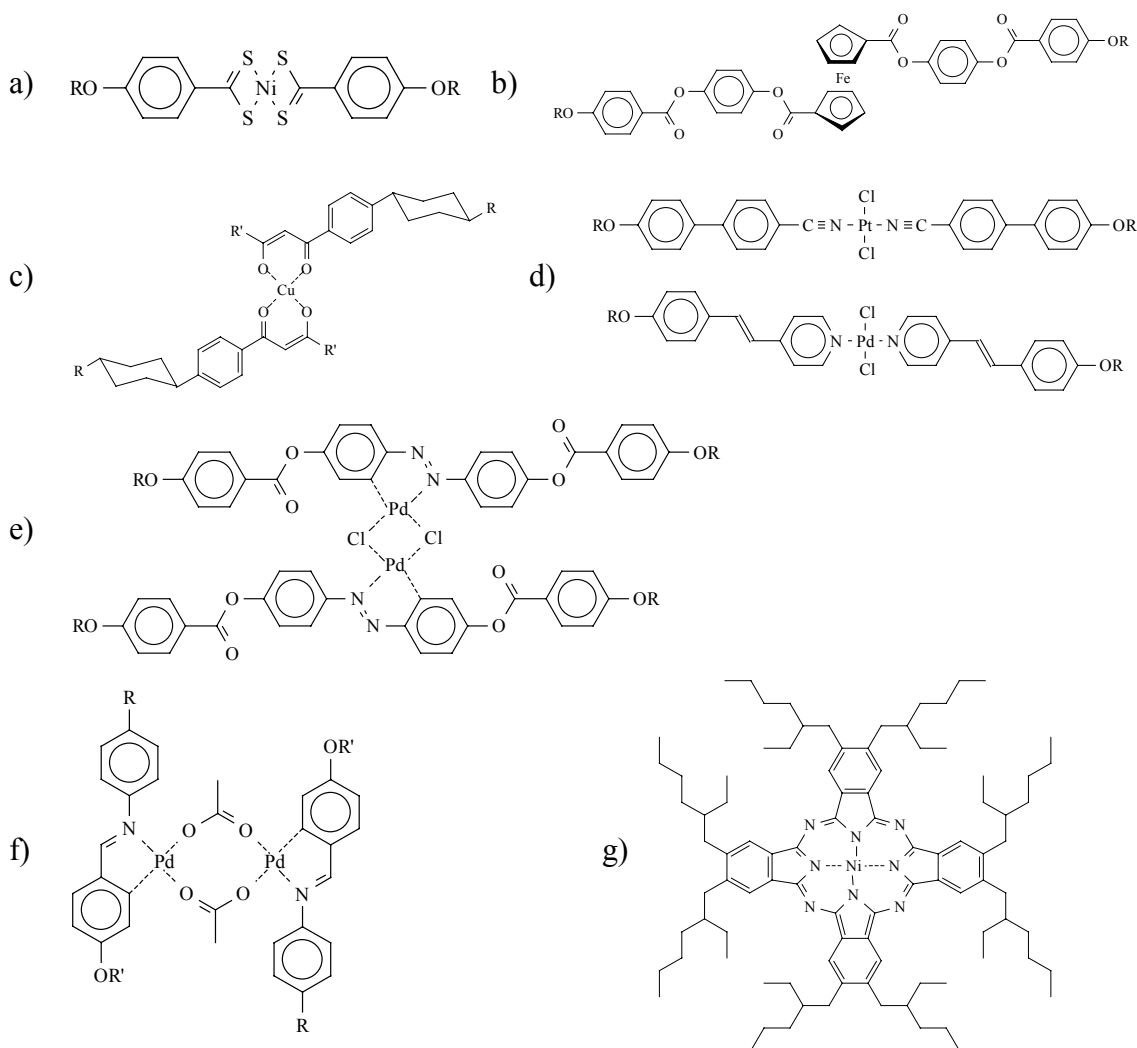


Abbildung 2.3.1: Ausgewählte Beispiele von Metallomesogenen

Ist das Metallzentrum hingegen in einen Makrozyklus eingebunden, treten fast ausnahmslos columnare Phasen auf. Vor allem Phthalocyanin- [z.B. Eng93 (Abb. 2.3.1g)] und Porphyrinkomplexe [Gre89, Gri97a, Oht99] mit mindestens acht langen Seitenketten zeigen flüssigkristalline Eigenschaften. Reduziert man die Zahl der Seitenketten auf vier, werden lediglich die p-Alkyltetraphenylporphyrine als flüssigkristallin beschrieben [Shi93].

Bei etwa der Hälfte aller Metallomesogenen ist das Metallzentrum durch Schiff-Base-Liganden komplexiert. Es handelt sich dabei fast ausschließlich um aromatische Schiff-Basen auf der Basis des Salicylaldehyds. Auch Salenderivate werden häufig als Liganden eingesetzt [z.B. Aie99]. Am häufigsten wird Kupfer(II) als Metallion verwendet, daneben wurden Nickel(II) und Vanadyl(IV)-Schiff-Base-Komplexe synthetisiert. Nur wenige Beispiele existieren für andere Metallzentren, z.B. für Eisen, Cobalt, Palladium und Lanthanoide [Ser96].

Erstmals berichteten Galyametdinov *et al.* 1984 über die Herstellung von flüssigkristallinen Salicylaldiminkupfer(II)-Komplexen [Ovc84]. Aufgrund der relativ einfachen Synthese und der einfachen Variierbarkeit der Reste wurde eine Vielzahl solcher Verbindungen synthetisiert [Hos98a]. Bis jetzt wurden in dieser Substanzgruppe ausschließlich nematische und smektische Phasen gefunden. Diskotische Phasen sind nur bei Salen-Komplexen möglich. So sind von Swager *et al.* bei verschiedenen Vanadyl-Salen-Verbindungen kolumnare Phasen beschrieben worden [Ser93, Ath99].

Prinzipiell lassen sich die mesogenen Metall-Salicylaldimin-Komplexe nach der Anzahl der pro Ligand auftretenden aromatischen Ringe in 4 Grundtypen einteilen, die in Abb. 2.3.2 dargestellt sind. Die Länge der Reste R, X, Y variiert dabei zwischen 2 und 18. Fast alle möglichen Substitutionsmuster konnten realisiert werden. X und Y können dabei sowohl n-Alkyl, n-Alkoxy- als auch verzweigte Alkyl- oder- Alkoxyketten sein. Es wurden außerdem Chiralitätszentren in die terminalen aliphatischen Reste eingeführt, um auf diese Weise chirale, ferroelektrische flüssigkristalline Phasen zu erhalten [Mar92a, Alo94, Igl96, Tia96]. Dies ist vor allem unter dem Aspekt möglicher technischer Anwendungen interessant. Allerdings bestätigte sich die Vermutung, dass die Schaltzeiten bei Metallomesogenen deutlich höher liegen als bei vergleichbaren rein organischen ferroelektrischen Flüssigkristallen.

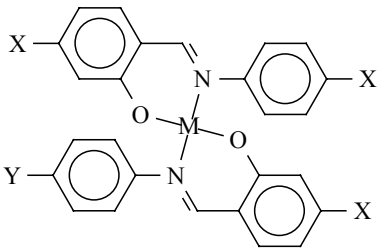
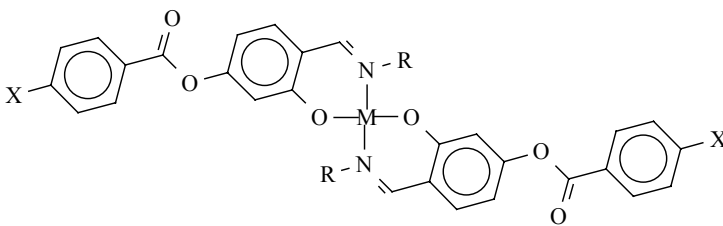
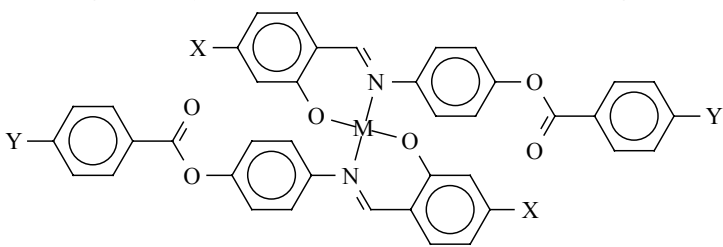
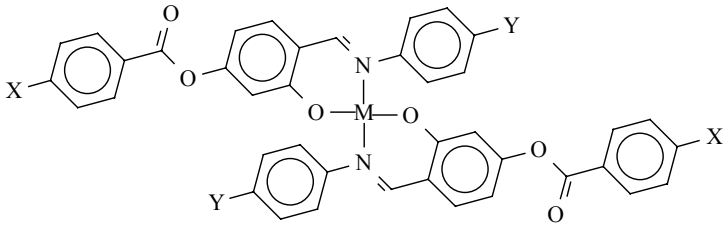
Ligandensysteme mit zwei aromatischen Ringen		bevorzugte Phasen	Lit.
a)		S _A S _C	[Car88] [Gal88] [Hos98b]
b)		N (S _C)	[Mar89] [Hos90a] [Car91]
Ligandensysteme mit drei aromatischen Ringen			
c)		N (S _C)	[Pra93]
d)		N S _C	[Bay89] [Hos90b] [Mar90] [Cam96]

Abbildung 2.3.2: Grundtypen der Metall-Salicylaldimin-Komplexe und ihrer am häufigsten auftretenden flüssigkristallinen Phasen. R, X und Y bezeichnen dabei aliphatische Ketten.

Bis heute sind hingegen nur wenige Beispiele von Metallomesogenen in der Literatur beschrieben worden, die Seltenerd-Ionen enthalten. Erstmals wurde 1985 von Simon *et al.* ein flüssigkristalliner alkoxyethyl-substituierter Lutetium(III)-Bisphthalocyanin-Komplex synthetisiert [Pie85]. Diese scheibenförmigen Sandwich-Komplexe bilden columnare Mesophasen aus. Lutetium-Phthalocyanine blieben auch in den Folgejahren aufgrund ihrer potentiellen Halbleitereigenschaften von großem Interesse. So stellten Komatsu *et al.* alkylsubstituierte Komplexe dar, die drei verschiedene columnare Phasen zeigten [Kom94]. Die ersten calamitischen Lanthanoid-Komplexe wurden von Galyametdinov *et al.* beschrieben [Gal91]. Diese Autoren synthetisierten eine Reihe von

Seltenerd-Verbindungen mit Schiff-Base-Liganden. All diese Komplexe der allgemeinen Strukturformel $[\text{LnL}(\text{LH})_2\text{X}_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$ bilden hochviskose smektische Mesophasen aus, während der freie Ligand LH nematische Phasen ausbildet. Später verwendeten die gleichen Autoren einen einfacheren Salicylaldimin-Liganden mit nur einem aromatischen Ring [Gal94a]. Auch wenn der reine Ligand nicht flüssigkristallin ist, besitzen die Lanthanoidkomplexe eine smektische A-Phase bei deutlich niedrigeren Phasenumwandlungstemperaturen. Binnemans *et al.* zeigten, dass die Wahl des Gegenions einen entscheidenden Einfluss auf die Übergangstemperaturen besitzt [Bin98, Bin99]. Magnetische Studien an diesen Verbindungen wurden von Galyametdinov *et al.* durchgeführt [Gal95, Gal96a, Gal96b]. Diese aufgrund ihrer Fluoreszenzeigenschaften interessanten Verbindungen sind im Augenblick für viele Arbeitsgruppen Forschungsgegenstand [Bin00, Mar99]. Außer Phthalocyanin- und Salicylaldiminkomplexen sind lediglich einige flüssigkristalline Lanthanoid- β -Enaminoketon- [Gal94b, Bik96] und Lanthanoid-bis(benzimidazol-2-yl)pyridin-Komplexe [Noz98] mit Seltenerd-Ionen bekannt.

Über die Synthese von Metallomesogenen und deren Phasencharakterisierung wurde eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht [Ser96]. Dagegen ist die Zahl der Publikationen über deren physikalische und insbesondere magnetische Eigenschaften vergleichsweise gering. Erstmals berichteten Giroud-Godquin *et al.* über magnetische Untersuchungen an dinuklearen Cu(II)-Carboxylaten [Gir85]. Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitätsmessungen an diskotischen dinuklearen Kupfercarboxylaten wurden auch von Haase *et al.* durchgeführt [Haa90]. In beiden Fällen kam es an der Phasengrenze kristallin-diskotisch zu Diskontinuitäten im $\chi(T)$ -Verlauf. Die Unterschiede wurden unter der Annahme verschieden starker intramolekularer antiferromagnetischer Kopplungen in den jeweiligen Phasen gedeutet. Ebenfalls aus der Arbeitsgruppe Haase stammen Arbeiten an einer binären Mischung zweier mesogener Cu(II)-Schiff-Base-Komplexe [Bor91]. Hier wurde eine Erhöhung der Suszeptibilität beim Übergang von der kristallinen in die nematische Phase mit einer Orientierung der Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zur Richtung des angelegten magnetischen Feldes interpretiert. Die magnetische Charakterisierung eines flüssigkristallinen dinuklearen μ -oxo-verbrückten Fe(III)-Schiff-Base-Komplexes durch Galyametdinov *et al.* zeigte eindeutig eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Eisen-Zentren [Gal92].

Zahlreicher als die genannten Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurden ESR-Untersuchungen durchgeführt. Insbesondere Bikchantaev *et al.* [Bik88] und Alonso *et al.* [Alo93, Alo99] publizierten zahlreiche Arbeiten über die Ergebnisse dieser Untersuchungsmethode.

Einen Übergang zu den flüssigkristallinen Metallopolymeren (s. Kap. 2.4) stellen die von Swager *et al.* synthetisierten Vanadyl-Salen-Komplexe [Ser93 (Abb. 2.3.3)] sowie die von Haase *et al.* präparierten Mangan(III)-Porphyrin-TCNE-Komplexe dar. Magnetische Messungen zeigten in beiden Fällen, dass die sich ausbildenden linearen Kettenstrukturen starke magnetische Wechselwirkungen ermöglichen. Im Falle der Vanadyl-Verbindungen wurde eine ferromagnetische Kopplung entlang der $-V=O-V=O-$ Kette gefunden [Ath99]. Die Mn-TPP-TCNE-Komplexe stellen die ersten Verbindungen dar, die sowohl eine magnetische Ordnung (ferromagnetisches Spinglas, $T_C \approx 20$ K) als auch eine flüssigkristalline, columnare Phase (oberhalb RT) ausbilden [Gri97b, Fal99]. Hier liegen ferrimagnetische Mn-TCNE-Mn-Kettenstrukturen vor, deren magnetische Momente sich unterhalb der Curie-Temperatur parallel ausrichten.

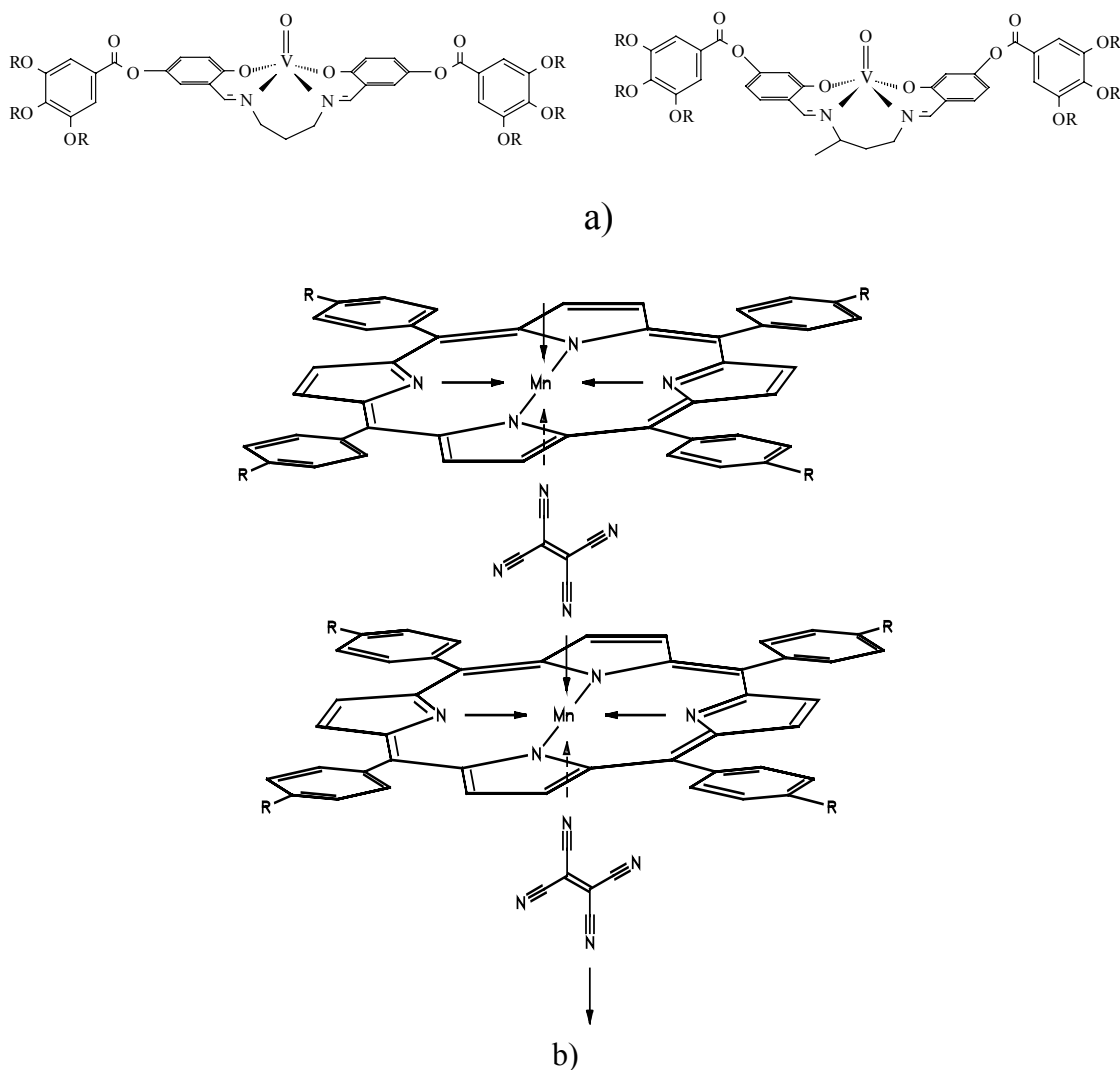


Abbildung 2.3.3: Metallomesogene mit magnetischen Kettenstrukturen: Vanadyl-Salen-Komplexe (a) und Mangan-TPP-TCNE-Komplex (b).

2.4 Flüssigkristalline Polymere

Unter Polymeren versteht man kettenförmige Makromoleküle, die aus mindestens 10 gleichen oder verschiedenen Untereinheiten aufgebaut sind. Bei ausschließlich gleichen Untereinheiten spricht man von Homopolymeren; bilden zwei verschiedene monomere Bausteine die Polymerkette, liegt ein Copolymer vor.

Flüssigkristalline Eigenschaften treten bei Polymeren bevorzugt dann auf, wenn von der mehr oder weniger starren Hauptkette lange und flexible Seitenketten abzweigen. Man spricht hier von Seitenkettenpolymeren. Abbildung 2.4.1 zeigt einen Überblick über die verschiedenen Strukturtypen von flüssigkristallinen Polymeren.

Bei starren Hauptketten ist es thermodynamisch günstiger, wenn die Seitenketten mehr oder weniger senkrecht zur Hauptkette in einer statistischen Verteilung zueinander angeordnet sind. Abb. 2.4.1e zeigt eine solche Anordnung, die zu smektischen A- oder C-Phasen führen kann.

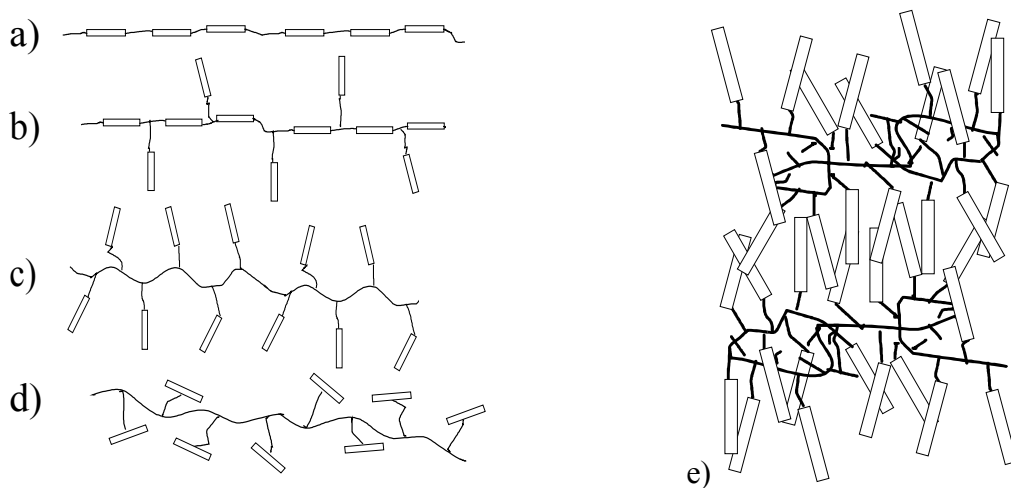


Abbildung 2.4.1: Beispiele für unterschiedliche Strukturmöglichkeiten flüssigkristalliner Polymere: a) Hauptkettenpolymere; b) kombinierte Haupt- und Seitenkettenpolymere; c) Seitenkettenpolymere; d) Seitenkettenpolymere mit mesogenen Einheiten parallel zur Hauptkette; e) Ausbildung smektischer Phasen durch mesogene Einheiten senkrecht zur Hauptkette.

2.4.1 Synthese und Polymercharakterisierung

Polymere lassen sich durch eine ganze Reihe von Reaktionen synthetisieren. Der Syntheseweg und die Synthesebedingungen sind von entscheidender Bedeutung für die

Eigenschaften des synthetisierten Polymers. Prinzipiell lassen sich Polymere durch anionische oder kationische Polymerisation, durch radikalische Polymerisation oder durch Polykondensation herstellen. Gewöhnlich lassen sich durch radikalische Polymerisation die längsten Polymerketten erzielen, während die Kettenlänge der durch Polykondensation gewonnenen Polymere meist deutlich niedriger ist.

Polymere weisen in der Regel keine exakt definierte Molmasse sondern eine Molekulargewichtsverteilung auf, die verschiedene Mittelwertbildungen erlaubt. Diese Mittelwerte zusammen mit dem daraus ableitbaren Polymerisationsgrad sind wichtige Kennzahlen zur Charakterisierung eines Polymers [Lec93, Tie97].

Das Zahlenmittel der Molmasse, \overline{M}_n ist definiert als:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i^k N_i \cdot M_i}{\sum_i^k N_i} \quad (2.3.1)$$

wobei N_i die Anzahl der Makromoleküle in der Probe bezeichnet, welche die Molmasse M_i besitzen, und M_k die größte vorkommende Molmasse ist. \overline{M}_n kann beispielsweise über Messungen des osmotischen Druckes direkt bestimmt werden.

Häufiger wird jedoch das Massenmittel \overline{M}_w angegeben. \overline{M}_w beschreibt das Verhältnis des Gewichtes der Moleküle der Länge i zu der gesamten Masse aller Moleküle und ist dementsprechend wie folgt definiert:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i^k N_i \cdot M_i^2}{\sum_i^k N_i \cdot M_i} \quad (2.3.2)$$

\overline{M}_w ist folglich immer größer als \overline{M}_n . Experimentell lässt sich \overline{M}_w z.B. durch Messung der statischen Lichtstreuung bestimmen.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Polydispersitätsindex D , der das Verhältnis von \overline{M}_w zu \overline{M}_n beschreibt. Je näher D bei 1 liegt, desto enger ist die Molmassenverteilung, d.h. desto einheitlicher ist das Polymer.

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.3.3)$$

Der Polymerisationsgrad P ist gegeben durch das Verhältnis des mittleren Molekulargewichtes \overline{M} des Polymers zu dem des Ausgangsmonomers M_0 . Sowohl P_w als auch P_n werden zur Charakterisierung verwendet.

$$P_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0};$$

$$P_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung, der mittleren Molmasse und des Polymerisationsgrades ist die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) oder auch Size-Exclusion-Chromatographie (SEC). Als stationäre Phase dient ein makroporöses Gel (meist vernetztes Polystyrol oder Dextran), das eine Trennung der Makromoleküle aufgrund ihrer unterschiedlichen Molekulargewichte bewirkt, wobei die größten Moleküle als erstes eluiert werden. Die GPC ist keine Absolutmethode und setzt daher eine Eichung mit Polymeren enger Molekulargewichtsverteilungen voraus. Alle erhaltenen Parameter beziehen sich immer auf diesen Standard.

2.4.2 Metallopolymere

Die Einführung von Metallzentren in Polymere wurde erstmals von Arimao und Haven in den 50er Jahren durchgeführt, die Vinylferrocen radikalisch polymerisierten. In den folgenden Jahrzehnten erlangte diese Substanzgruppe zunehmende Bedeutung, so dass mittlerweile einige Tausend metallhaltige Polymere beschrieben worden sind [She85]. Die Einbindung des Metallzentrums kann hierbei additiv, ionisch, kovalent oder koordinativ erfolgen. In Abbildung 2.4.2 ist eine strukturelle Klassifizierung der Polymere mit koordinativ (und teilweise kovalent) gebundenen Metallzentren M dargestellt. Eine klare Abgrenzung der Klassen ist dabei nicht möglich.

Eine weitere Klassifizierung ist nach der Art des Metalleinbaus möglich. Zum einen kann die Synthese eines polymeren Liganden vor der Komplexierung erfolgen, zum anderen können Metallopolymere aus Metallkomplexen mit polymerisierbaren Gruppen synthetisiert werden. Ein Zwischenweg liegt dann vor, wenn erst durch die Komplexierung die polymere Struktur aufgebaut wird (Klassen d und e, Abb. 2.4.2)

Die Zahl der beschriebenen flüssigkristallinen Polymere ist dagegen kleiner als 100. Das erste flüssigkristalline metallhaltige Polymer wurde 1978 von Hagihara *et al.* synthetisiert [Tak78]. Es handelte sich dabei um ein stäbchenförmiges, konjugiertes Platin(II)-Acetylenpolymer, das in Trichlorethylen lyotrope nematische Phasen ausbildet. 1987 wurde von Carfagna *et al.* das erste thermotrope flüssigkristalline Metallopolymer synthetisiert [Car87]. Seitdem wurden einige Dutzend dieser Verbindungen beschrieben, die man ebenfalls den Strukturklassen a - i zuordnen kann. Bislang sind drei Übersichts-artikel über flüssigkristalline Metallopolymere erschienen [Ori95, Ori96, Ori97].

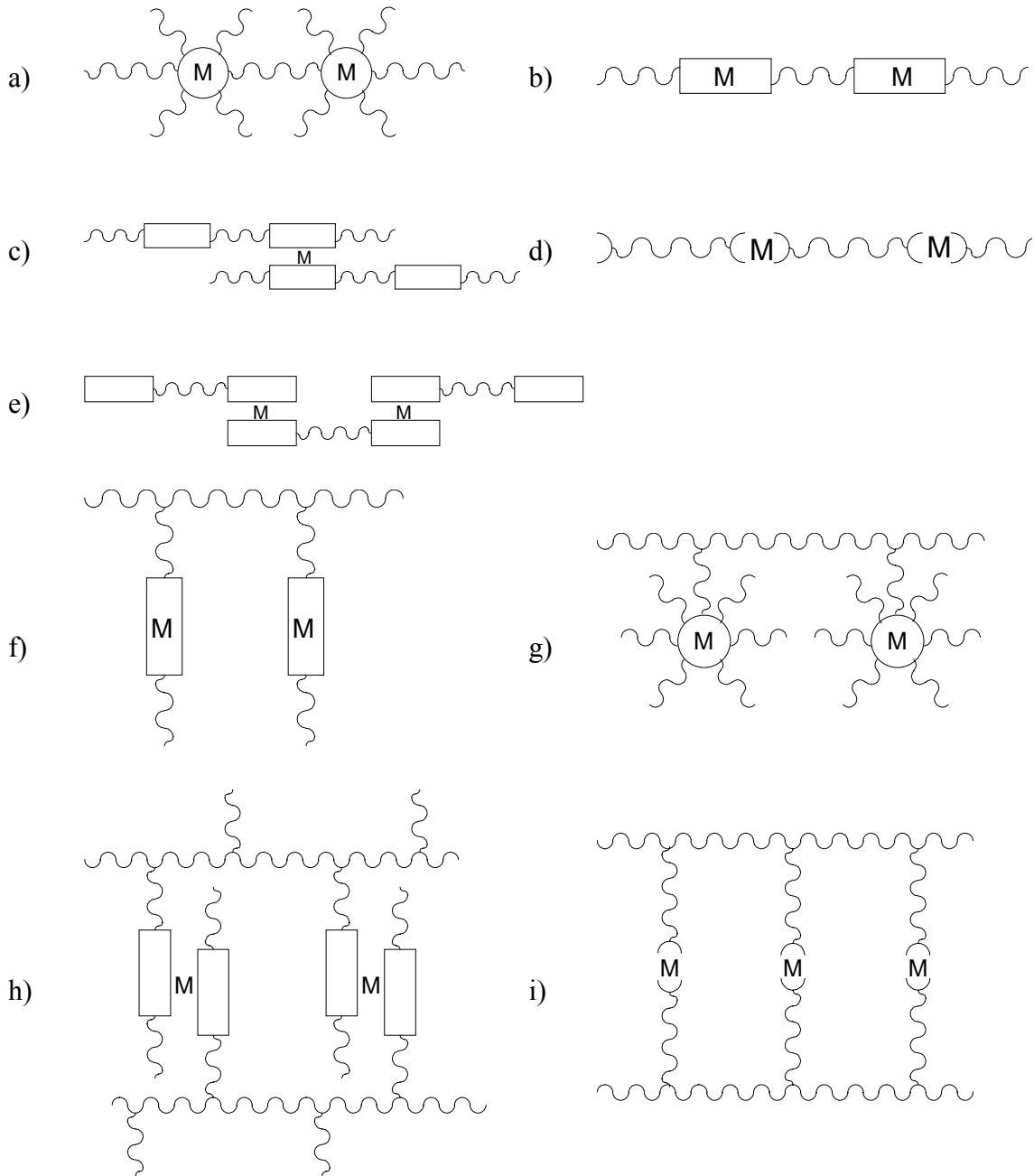


Abbildung 2.4.2: Mögliche Klassifikation der Metallopolymere: a) Hauptkettenpolymer mit in die Kette integrierten scheibenförmigen makrozyklischen Liganden; b) Hauptkettenpolymer mit integrierten mehrzähligen Liganden; c) Hauptkettenpolymer mit integrierten Liganden, durch Komplexierung quervernetzt; d) lineares Koordinationspolymer mit Liganden, die zur Koordination von zwei Metallzentren fähig sind; e) wie d), nur keine linearen Liganden; f) Seitenkettenpolymer mit stabförmigen Liganden ohne Quervernetzung; g) Seitenkettenpolymer mit scheibenförmigen makrozyklischen Liganden; h) wie f), mit koordinativer Quervernetzung; i) Seitenkettenpolymer mit linearer koordinativer Quervernetzung.

Hauptkettenpolymere auf Porphyrin- oder Phthalocyaninbasis (Klasse a) mit mesogenen Eigenschaften sind bis heute nicht beschrieben worden. Auch von Klasse b sind erst wenige Beispiele bekannt. Stupp *et al.* synthetisierten thermotrope Kupfer-Salen-Copolymere [Moo88, Stu88]. Dembek *et al.* präparierten lyotrope Hauptkettenpolymere mit Tricarbonyl-Chrombenzoleinheiten [Dem93]. Altmann und Bunz berichten über ein thermotropes Polymer mit Cobalt-Cyclobutadien-Einheiten [Alt95].

Hauptkettenpolymere mit quervernetzenden Metallkomplexen sind weitaus häufiger publiziert worden (Klasse c). Meist handelt es sich um Polymere mit integrierten zweizähnigen Liganden. Neben Bipyridin [Han89] und Diketon [Han91] sind vor allem Schiff-Base-Polymere synthetisiert worden [Bar92, Alo94, Ori94, Cer97, Pue97] (vgl. Abb. 2.4.3b). Als Metallzentren wurden vor allem Kupfer(II)-, aber auch Eisen(III)- und Vanadyllionen verwendet.

Zahlreiche Polymere mit Metallzentren als verbrückendes Agens der linearen Hauptkette (Klasse d) wurden beschrieben, die wenigsten davon sind allerdings flüssigkristallin. Als Liganden dienen häufig Alkine, aber auch Pyridin oder Carboxylate wurden eingesetzt. Es handelt sich dabei meist um lyotrope Metallopolymere mit Palladium, Platin, Nickel oder Silber als verbrückendes Metall.

Recht umfangreich ist auch die Gruppe der Koordinationsmetallopolymere mit zwei, durch einen flexiblen Spacer getrennten, mehrzähnigen Koordinationsstellen (Klasse e). Diese Verbindungen wurden vor allem von Caruso *et al.* [Car87, Car91, Car98] und Serrano *et al.* synthetisiert und charakterisiert [Mar92, Alo93, Pue95]. Es handelt sich dabei um aromatische Schiff-Basen, die mit Kupfer, aber auch mit Nickel, Palladium und Vanadium komplexiert wurden (vgl. Abb. 2.4.3a). Ebenfalls zu dieser Klasse gehören die von Lenz *et al.* [Sin89] synthetisierten ferrocenhaltigen Copolymere.

Verbindungen der Klasse f sind sehr selten, da nur wenige Liganden einer Quervernetzung sterisch entgegenwirken. 1993 berichteten Wiesemann und Zentel [Wie93] erstmals über ein ferrocenhaltiges Polyacrylatcopolymer. Ein Jahr später publizierten Deschenaux *et al.* eine Arbeit über mesogene Seitenkettenpolysiloxane mit Ferroceneinheiten in der Seitenkette [Des94]. Du *et al.* [Du96] berichten über ein Seitenkettenpolymer mit Mangan-Salen-Einheiten, dass allerdings keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweist. Das von Saez und Styring beschriebene Seitenkettenpolymer mit Kupfer-Salen-Einheiten [Sae97] zeigt dagegen eine smektische A-Phase. Ghedini *et al.* synthetisierten thermotrope Seitenkettenpolymere mit π -Allylpalladium(II)-Gruppen [Ghe98].

Es sind zwar einige Polymere bekannt, die Porphyrine oder Phthalocyanine in ihren Seitenketten besitzen (Klasse g), aber nur eine von Hanabusa *et al.* beschriebene Verbindung [Han86] zeigt lyotropes und damit mesogenes Verhalten. Bei den meisten anderen besitzt zwar das niedermolekulare Metalloporphyrin bzw.

Metallophthalocyanin diskotische Phasen, die an die Polymerkette angebundenen Einheiten zeigen aber kein flüssigkristallines Verhalten [VdP89] mehr.

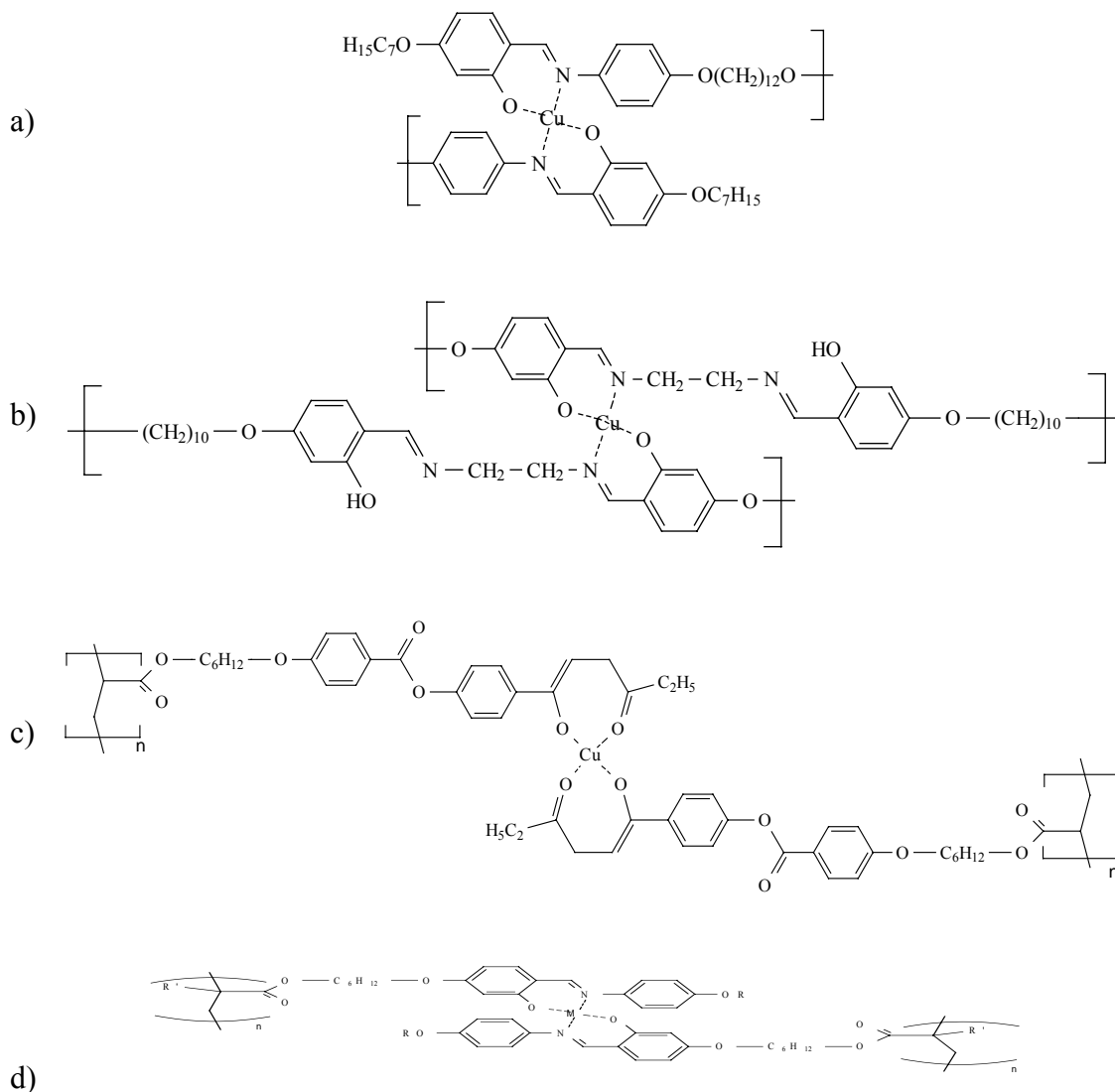


Abbildung 2.4.3: Ausgewählte Beispiele flüssigkristalliner Metallopolymere: a) Schiff-Base-Hauptkettenpolymer nach [Car87]; b) quervernetztes Schiff-Base-Hauptkettenpolymer nach [Cam93, Cam96]; c) Diketon-Seitenkettenpolymer nach [Han90a]; d) Schiff-Base-Seitenkettenpolymer, Grundgerüst, z.B. nach [Alo94] und [Sot98].

Die meisten bekannten Seitenkettenmetallopolymere sind quervernetzt und gehören der Klasse h an. Hanabusa *et al.* [Han90a, Han92, Han93] und Zhang *et al.* [Wu90, Wu91] verwendeten Diketone als Liganden (vgl. Abb. 2.4.3c), während Serrano *et al.* [Cam93, Cam96, Can99] und Haase *et al.* [Haa94, Haa95a, Haa95b, Sot98] mit Schiff-Base-Liganden arbeiteten (vgl. Abb. 2.4.3d). Als Metallionen wurden wiederum Kupfer, aber auch Nickel, Palladium und Vanadium eingesetzt. Eine Quervernetzung zwischen den

Seitenketten derselben Hauptkette wurde von Chen *et al.* für mit Palladium komplexierte Imino- und Azobenzol-Seitenketten postuliert [Che93].

Deutlich geringer fällt die Anzahl der Beispiele aus, die zur Klasse i gehören. Lediglich Hanabusa *et al.* berichten über Polymere mit p-Cyanobiphenylseitenketten, die durch Komplexierung mit Platin(II) quervernetzt werden [Han90b, Han90c].

Aufgrund des meist amorphen Charakters der Polymere können sich in Metallopolymere in der Regel keine hochgeordneten flüssigkristallinen Phasen ausbilden. Es treten bevorzugt nematische und smektische A- und C-Phasen auf, seltener columnare Phasen. Während im Röntgenbeugungsdiagramm der scharfe innere Reflex erster und höherer Ordnung auch bei Polymeren auftritt, zeigen diese im Weitwinkel-bereich im Allgemeinen breitere Reflexe als ihre niedermolekularen Analoga. Dies ist auf die niedrigere Korrelationslänge entlang der Ebenennormalen zurückzuführen [Dav89].

In den letzten Jahren ist das Interesse an den magnetischen Eigenschaften von Metallopolymere sprunghaft angestiegen. More *et al.* beschrieben 1981 erstmals polymere Metallkomplexe, die drastische Abweichungen vom Curie'schen Gesetz zeigten [Mor81]. Sugano [Sug86] und später Palacio [Pal89] berichteten über ein Eisen-Schiff-Base-Polymer mit superparamagnetischen Eigenschaften bis oberhalb Raumtemperatur. Doch dieses Polymer besitzt keine größeren organischen Anteile und keine flüssigkristallinen Eigenschaften. Die meisten Kupfer- und Vanadyl-Polymere verhalten sich rein paramagnetisch. Haase *et al.* beschrieben 1994 erstmals flüssigkristalline Kupfer- und Eisen-Polymere, die antiferromagnetische Wechselwirkungen zeigten [Haa94, Haa95a, Haa95b]. Im Falle der Kupferpolymere wurden lineare Cu-O-Cu-Ketten parallel zu der Polymerhauptkette postuliert. Kooperative magnetische Eigenschaften wurden bei flüssigkristallinen Metallopolymere bis heute nicht beschrieben.

Lanthanoidionen in Metallopolymeren sind bis heute eine große Ausnahme. Soto *et al.* komplexierten Seitenketten-Schiff-Base-Polymere u.a. auch mit einigen Seltenerdionen [Haa95a, Haa96] und berichteten über deren flüssigkristalline und magnetische Eigenschaften. Lanthanoidhaltige Seitenkettenpolymeren mit Diketoneinheiten, die allerdings nicht flüssigkristallin sind, wurden von Zhou *et al.* beschrieben. [Zho96].

2.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlung im Jahre 1895 sind zahlreiche Techniken zur Charakterisierung von Materialien unter Ausnutzung der Eigenschaften dieser hochenergetischen Strahlung entwickelt worden. Neben der Röntgen-Kristallographie zur Ermittlung von dreidimensionalen Strukturen kristalliner Festkörper und der bereits erwähnten Röntgendiffraktometrie zur Bestimmung von Ordnungsstrukturen in amorphen Materialien seien hier noch die Röntgenfluoreszenzspektroskopie zur Elementaranalyse sowie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Aufklärung der elektronischen Struktur der Materie genannt.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie als eine weitere Methode zur Strukturbestimmung hat ihre Ursprünge in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts. Ihr liegt die Intensitätsabschwächung dI einer monochromatischen Strahlung der Intensität I bei Durchstrahlung von Materie der Dicke dx zugrunde. Die integrierte Form

$$\ln \frac{I_0}{I_1} = \mu \cdot d \quad (2.5.1)$$

wird als Lambert'sches Gesetz bezeichnet, wobei I_0 die einfallende Intensität und I_1 die transmittierte Intensität ist. Die für den Röntgenabsorptionsprozess charakteristische Größe ist der lineare Absorptionskoeffizient μ , der über das Beer'sche Gesetz mit der Konzentration des Absorbers c im durchstrahlten Probenvolumen verknüpft ist.

$$\mu = \sigma \cdot c \quad (2.5.2)$$

Die Proportionalitätskonstante σ ist dabei der elementspezifische Absorptionsquerschnitt.

Der Absorptionskoeffizient ist von der Art der absorbierenden Teilchen abhängig. Über weite Energiebereiche ist er durch eine monoton abfallende Funktion beschreibbar, ab einem gewissen Schwellenwert zeigt er allerdings einen sprunghaften, meist strukturierten Anstieg: die Absorptionskante. Auch nach dieser Kante ist über viele hundert Elektronenvolt eine Feinstruktur erkennbar. Diese wurde erstmals 1920 von Fricke und Hertz beobachtet [Fri20, Her20]. Erste Erklärungsversuche für den Ursprung dieser Struktur stammen von Kronigs [Kro32], nach dessen Theorie durch eine Rückstreuung des Photoelektrons an den Nachbaratomen des Absorbers eine Modulation der Wellenfunktion des Endzustandes Ψ_f erfolgt, welche die beobachteten Oszillationen hervorruft. Erst 40 Jahre später verhalfen die theoretischen Arbeiten von Stern *et al.* [Say71, Say75] dieser Nahordnungstheorie zum Durchbruch. Monographien über Grundlagen und Anwendungen der XAFS-Spektroskopie sind [Bia82, Kon88, Teo86].

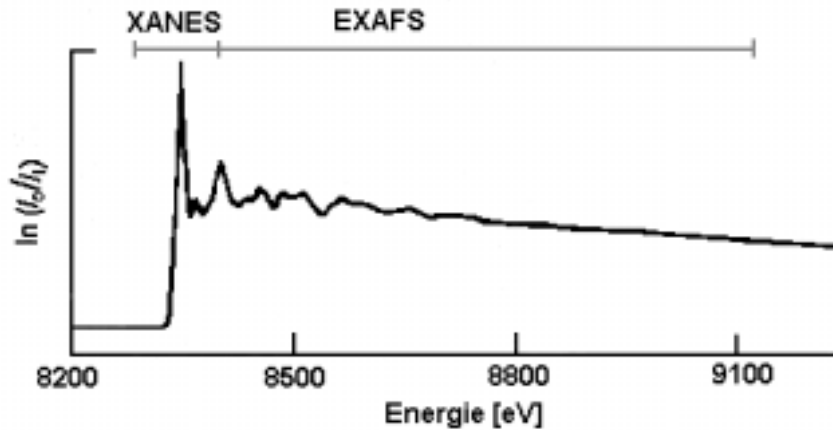


Abbildung 2.5.1: Röntgenabsorptionsspektrum von Ni-Metall

Der strukturierte Nahkantenbereich wird auch als XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), die kantenferne Feinstruktur als EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) bezeichnet (Abb. 2.5.1). Die zugrundeliegenden Prozesse sind in Abb. 2.5.2 aufgezeigt.

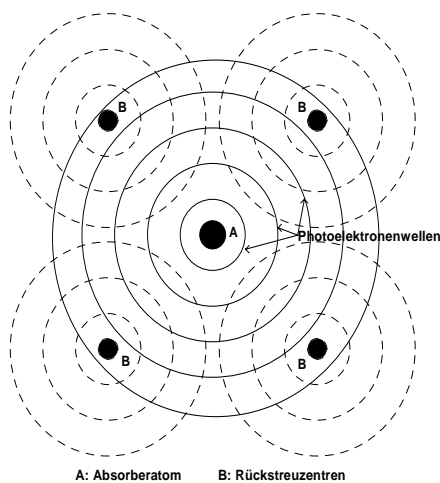
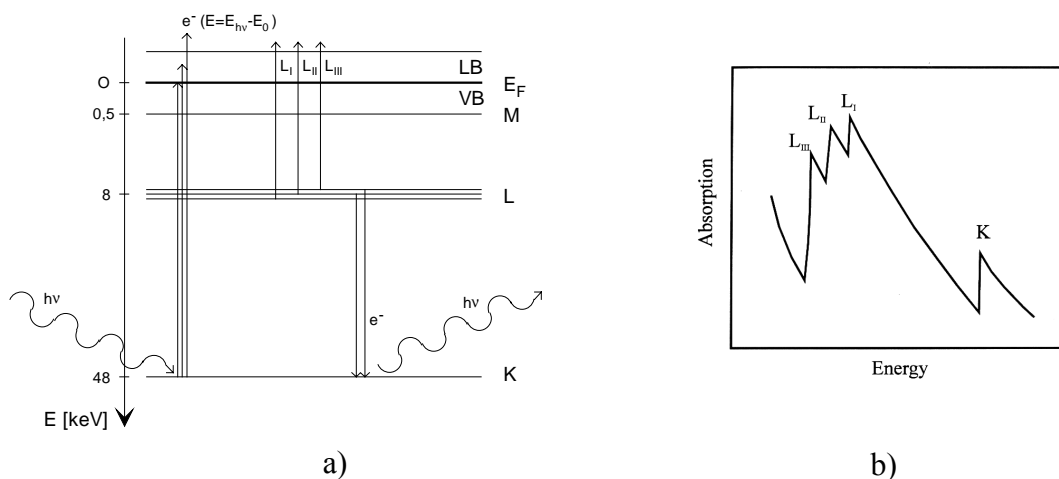


Abbildung 2.5.2: a) Bestrahlung eines Europiumatoms mit der Energie $h\nu$. Die Energie wird von den inneren Elektronen absorbiert, die dadurch bis über die Fermikante E_F und das Leitungsband (LB) hinaus beschleunigt werden. Es resultiert das Absorptionsspektrum b).

Links: Durch Rückstreuung der emittierten Photoelektronenwellen an den Nachbaratomen und den dabei auftretenden Interferenzen wird der Endzustand der Wellenfunktion Ψ_f beeinflusst, was sich wiederum unmittelbar auf die Absorptionswahrscheinlichkeit auswirkt. Es resultiert eine Feinstruktur im Absorp-

tionsspektrum.

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie näher dargelegt werden. Die experimentellen Voraussetzungen werden in Kapitel 3.5 erläutert.

Die allgemeine EXAFS-Funktion $\chi(k)$ ist definiert als die normierte Differenz zwischen den gemessenen ($\mu(k)$) und den atomaren Absorptionskoeffizienten ($\mu_0(k)$):

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}, \quad (2.5.3)$$

wobei die kinetische Energie des Photoelektrons $E - E_0$ in Form des Wellenvektors k wiedergegeben wird:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \longrightarrow k[\text{\AA}] = 0.512 \sqrt{E - E_0[\text{eV}]} . \quad (2.5.4)$$

Am Beginn einer theoretischen Herleitung der EXAFS-Gleichung steht „Fermis goldene Regel“, die besagt, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit vom Übergangsdipolmoment M_{if} und von der Endzustandsdichte $\rho(E_f)$ abhängt:

$$\mu \propto |M_{if}|^2 \cdot \rho(E_f) \quad \text{mit} \quad M_{if} = \langle \Psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{r} | \Psi_i \rangle \quad (2.5.5)$$

Der darin enthaltene Ortsvektor \vec{r} zeigt, dass die Abstände zu den umgebenden Atomen und die damit zusammenhängende Welleninterferenz durch die an ihnen rückgestreuten Wellen auf die Absorptionswahrscheinlichkeit einwirken, der Absorptionskoeffizient somit Informationen über die Abstände und Geometrien um das Absorberatom enthalten muss. Die EXAFS-Funktion enthält die effektiven Rückstreuamplituden $A_j(k)$ aller Rückstreuungszentren sowie die Gesamtphase der rückgestreuten Photoelektronenwellen am Zentralatom $\Psi_{ij}(k)$:

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \sum_j A_j(k) \cdot \sin(\Psi_{ij}(k)) = \\ \chi(k) &= \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot F_j(k) \cdot S_i(k) \cdot \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \cdot \exp\left(\frac{-2(r_j - \Delta)}{\lambda(k)}\right) \cdot \sin(2kr_j + \phi_{ij}(k)) \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Hierbei ist N_j die Anzahl der Nachbaratome des Typs j , r_j der Abstand zwischen dem Zentralatom i und den Rückstreuatomen der j -ten Koordinationssphäre, $F_j(k)$ die Rückstreuamplitude, die nur von der Art der Streuatome abhängig ist, $S_i(k)$ der

Reduktionsfaktor der Rückstreuamplitude, verursacht u.a. durch Mehrfachanregung des Absorberatoms, σ der Debye-Waller-Faktor (der Exponent $-2\sigma_j^2 k^2$ beschreibt die Schwingungsbewegung und die statische Unordnung der Rückstreuatome), $\Lambda(k)$ die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (der Exponent $-2r_j/\lambda(k)$ beschreibt die inelastische Streuung und damit die Dämpfung der Sinus-Funktion) und ϕ_{ij} den Beitrag zur Gesamtphase, der aus der Wechselwirkung des rückgestreuten Photoelektrons mit den Potentialen der streuenden Paare stammt. Der EXAFS-Debye-Waller-Faktor ist dabei im Gegensatz zur Röntgenbeugung nicht als Auslenkung der Normalkoordinaten definiert. σ_j^2 setzt sich aus einem statischen, temperaturunabhängigen Teil $\sigma_{j,\text{stat}}^2$ und einem temperaturabhängigen Schwingungsteil $\sigma_{j,\text{vib}}^2$ zusammen. Er beschreibt die auf eine Dimension projizierte Breite der Verteilungsfunktion.

Der Einfluss einiger dieser Faktoren auf die EXAFS und deren Fourier-Transformierte ist in Abbildung 2.5.3 gezeigt.

In Gleichung 2.5.6 sind diverse Vereinfachungen enthalten: So wird eine Eielektronen-Anregung, eine Einfachstreuung mit einem Streuwinkel von 180° , ebene Wellenfronten und eine Gaussverteilung der Abstände angenommen, zudem gilt diese Gleichung nur für K- bzw. L_I -Kanten.

Datenbearbeitung und -analyse

Die EXAFS-Funktion $\chi(k)$ ergibt sich aus der Summe aller $\chi_j(k)$. Im k -Raum wird jede dieser Wellen durch die Amplitude $A_j(k)$ und den Schwingungsterm $\sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))$ bestimmt, wobei Gleichung 2.5.6 lediglich den einfachen Fall einer gaussförmigen Paarverteilungsfunktion beschreibt.

Aus der Analyse von EXAFS-Spektren lassen sich demzufolge Informationen über die Abstände der Nachbaratome zum Absorberatom (maximal bis 10 Å), über die Koordinationszahlen in den einzelnen Schalen und (durch Analyse der Debye-Waller-Faktoren) über die statische Unordnung und die thermischen Schwingungsbewegungen gewinnen. Die Abstände haben dabei sowohl auf die Frequenz als auch die Amplitude der Sinusschwingung Einfluss. Es zeigt sich, dass die Frequenz außerdem von der Phasenverschiebung $\phi(k)$ und der Schwellenenergie E_0 abhängt, während auf die Amplitude der Debye-Waller-Faktor σ , die Rückstreuamplitude $F(k)$, die mittlere freie Weglänge λ sowie die Koordinationszahl N einwirken.

Der Einfluss dieser Parameter auf das Aussehen des EXAFS-Spektrums und dessen Fourier-Transformierte ist in der Abbildung 2.5.3 wiedergegeben.

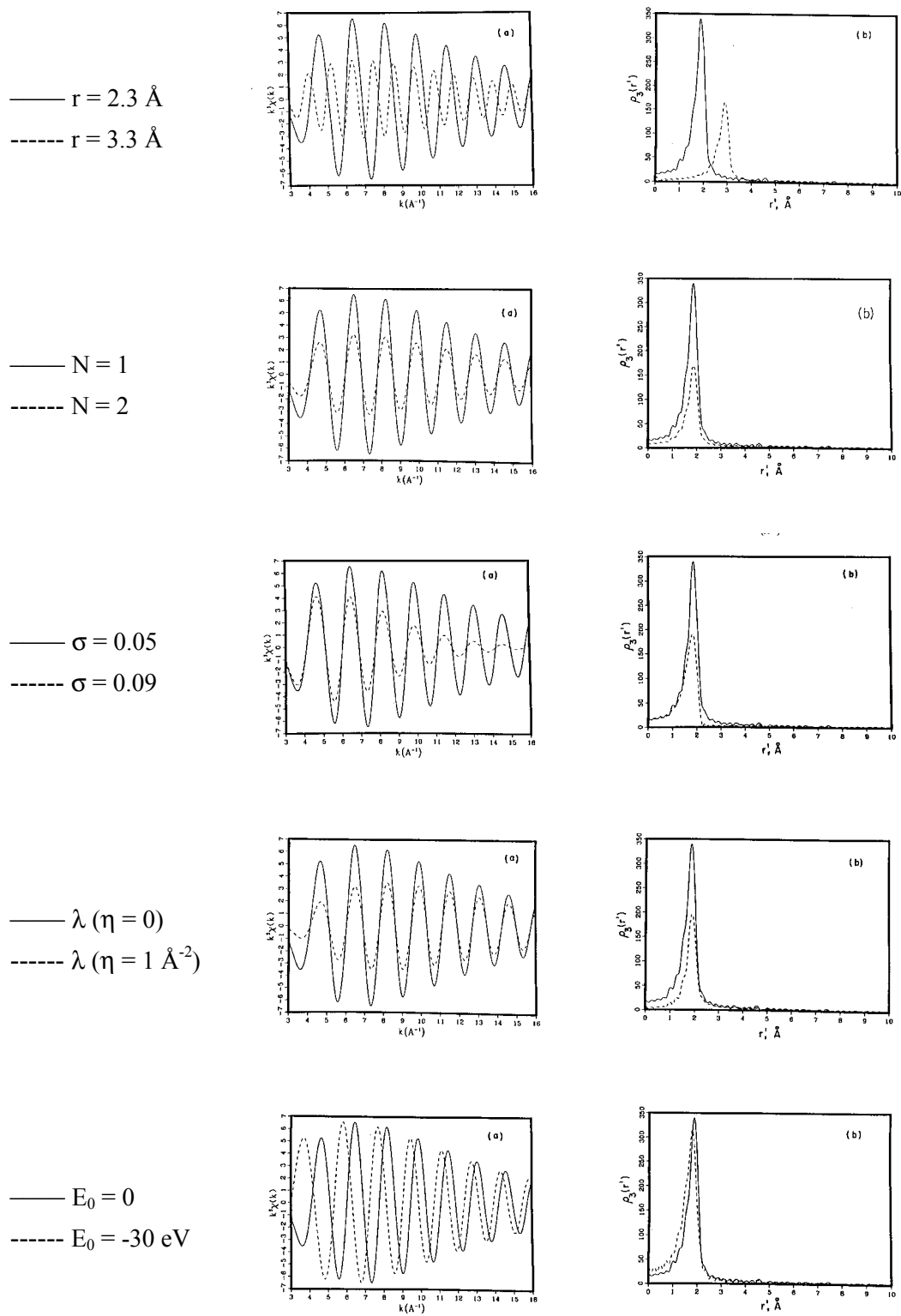


Abbildung 2.5.3: Einfluss von Abstand r , Koordinationszahl N , Debye-Waller-Faktor σ , mittlerer freier Weglänge λ und Schwellenenergie E_0 auf die EXAFS-Funktion (a) und deren Fourier-Transformierte (b).

Bevor jedoch eine Analyse von $\chi(k)$ erfolgen kann, müssen diverse Datenbearbeitungsschritte durchgeführt werden. Dazu sind mehrere Softwarepakete entwickelt worden, welche die folgenden prinzipiellen Einzelemente gemeinsam haben.

1. Energiekalibrierung
2. Separation des Untergrundes vor der Kante
3. Normierung
4. Fixierung der Kantenlage E_0
5. Konvertierung vom Energie- in den k -Raum
6. Festlegung der atomaren Untergrundfunktion $\mu_0(k)$
7. Wichtung von $\chi(k)$ mit k^n
8. Fourier-Transformation

Da die Röntgenabsorptionstechnik keine absolute Energieskala liefert und trotz Energiekalibrierung der Monochromatorkristalle Skalenverschiebungen möglich sind, wird simultan zur Probe eine Referenz-Metallfolie vermessen. Anhand der bekannten Lage des ersten Wendepunktes der Absorptionskante dieses Metalls wird das gemessene Spektrum kalibriert.

Der gemessene Absorptionskoeffizient setzt sich aus den Anteilen aller Absorberschalen zusammen. Um nur die Absorption der zur gemessenen Absorptionskante zugehörigen Schale zu erhalten, wird die meist monoton mit der Energie fallende Untergrundabsorption von der Gesamtabsorption abgezogen. Dies kann mit Hilfe einer linearen Anpassung geschehen, häufiger wird aber eine Anpassung nach einer von Victoreen vorgeschlagenen empirischen Formel vorgenommen [Vic48].

Um Spektren verschiedener Proben miteinander vergleichen zu können, muss in einem nächsten Schritt der dickenabhängige Kantenhub auf 1 normiert werden. Diese Normierung erfolgt gewöhnlich durch ein Polynom nullter Ordnung.

Es folgt eine Transformation vom Energie- in den k -Raum gemäß Gl. 2.5.4. Dieser Schritt ist notwendig, da die kantenferne Feinstruktur auf das Interferenzverhalten des freien Photoelektrons zurückzuführen ist und somit von dessen Wellenlänge abhängt. Die Bindungsenergie E_0 ist dabei nicht ohne weiteres experimentell zugänglich. Eine gute Annäherung stellt der erste Wendepunkt in der Absorptionskante dar, der genaue Wert wird durch Anpassung der EXAFS-Gleichung an die experimentellen Daten ermittelt.

Ein besonders kritischer Schritt in der Datenreduktion ist die Bestimmung der Untergrundfunktion μ_0 . Diese erfolgt durch Verfeinerung einer vorgegebenen Funktion (meist eine Polynom- oder Polynom-Spline-Anpassung) in einer ausgewählten Region

hinter der Kante. Sinnvoll ist ein Bereich von etwa $2\text{--}3 \text{ \AA}^{-1}$ (zur Minimierung von Vielfachstreuern) bis etwa $12\text{--}16 \text{ \AA}^{-1}$, abhängig von der Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen Verhältnisses.

Um den Datenpunkten im Bereich größerer k -Werte stärkeres Gewicht zu verleihen und den verschiedenen Dämpfungsgliedern entgegenzuwirken, wird die EXAFS-Funktion meist mit k^3 gewichtet. Der Effekt dieser Operation ist in Abb. 2.5.4 dargestellt.

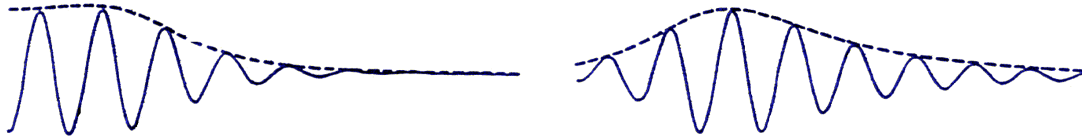


Abbildung 2.5.4: Einfluss einer k^3 -Wichtung: $\chi(k)$ (links) und $k^3 \cdot \chi(k)$ (rechts, die gestrichelte Linie zeigt $A(k)$ und $k^3 \cdot A(k)$)

Obwohl das resultierende Spektrum prinzipiell durch Gl. 2.5.6 theoretisch beschreibbar ist, wird gewöhnlich eine Fourier-Transformationsanalyse der experimentellen $\chi(k)$ -Daten vorgenommen. Die Fourier-Transformierte errechnet sich gemäß

$$\text{FT}(k^n \cdot \chi(k)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \cdot \chi(k) \cdot W(k) \cdot e^{i2kr} d(2k) \quad (2.5.7)$$

und beschreibt dabei eine phasen- und amplitudenmodulierte Verteilungsfunktion um das absorbierende Teilchen. Die Peakpositionen sind den mittleren Abständen r_j zu den Nachbaratomen aus den verschiedenen Koordinationsschalen zugeordnet. Allerdings muss deren Lage um eine Funktion α_j korrigiert werden, die sich aus der Steigung der Phasenverschiebung $d\phi_{ij}(k)/dk$ ergibt, um den tatsächlichen mittleren Abstand zu erhalten. α_j liegt gewöhnlich in der Größenordnung $0.2 - 0.5 \text{ \AA}$. Um Abbrucheffekte zu minimieren, die aufgrund des begrenzten Datenbereichs sonst zu symmetrisch angeordneten Seitenmaxima der Abstandspeaks führen würden, werden Fensterfunktionen in die Transformation mit einbezogen. Zusätzliche Peaks bei $< 1 \text{ \AA}$ sind auf eine unzureichende Bestimmung von μ_0 zurückzuführen.

Eine Methode der Datenanalyse ist die sogenannte *Fourier-Filterung*. Dabei wird aus dem fouriertransformierten Spektrum jeweils eine Koordinationssphäre ausgewählt, in den k -Raum rücktransformiert und nun angepasst. Die Anzahl der Fitparameter pro Anpassung lässt sich somit stark reduzieren. Ist die Zahl der bekannten Voraussetzungen größer, kann nach der *Curve Fitting* Methode auch das gesamte Spektrum mit Hilfe von Modell-Spektren angepasst werden. Oft werden beide Ansätze kombiniert.

Voraussetzung für eine Anpassung ist die Verfügbarkeit geeigneter Rückstreu- und Phasenfunktionen $F_j(k)$ und $\phi_{ij}(k)$. Diese können entweder aus experimentellen Standards mit bekannten r_j und N_j bestimmt werden oder auch aus Modellverbindungen mit bekannter Kristallstruktur theoretisch berechnet werden. Ohne gute Standards, d.h. ohne gute Modelle ist ein Spektrum nicht auszuwerten.

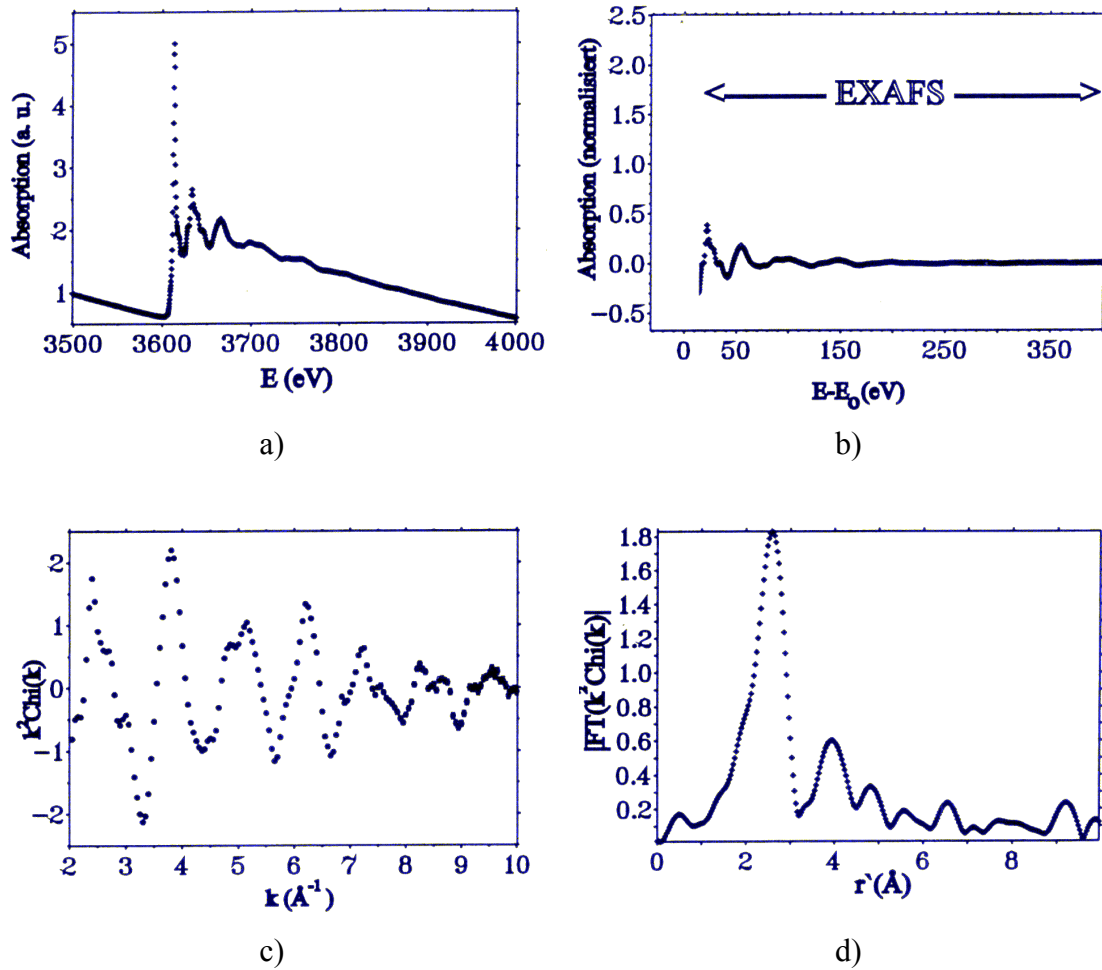


Abbildung 2.5.5: Auswertungsschritte: a) experimentelles Spektrum; b) Spektrum nach Energiekalibrierung, Abzug aller Untergrundabsorptionen und Normierung; c) EXAFS-Funktion nach Transformation in den k -Raum und k -Wichtung; d) Fourier-Transformierte

3. EXPERIMENTELLES

3.1 Untersuchte Verbindungen

Die Tabellen 3.1 - 3.7 geben einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Deren Strukturformeln werden größtenteils in den Kapiteln 3.2 sowie 5 - 7 gesondert vorgestellt. In den Tabellen 3.1 - 3.4 sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten monomeren und polymeren Salicylaldiminliganden sowie deren Metallkomplexe aufgelistet. Die Tabellen 3.5 - 3.7 fassen die von kooperierenden Arbeitsgruppen synthetisierten Metallkomplexe zusammen, die in der vorliegenden Arbeit magnetisch charakterisiert wurden.

Abkürzung	IUPAC-Namen
M6R6	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
M6R8	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
M6R10	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-decyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
M6R12	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
M6R14n	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
M6R18	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octadecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester
A11R6	Prop-2-ensäure-11-[3-hydroxy-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]undecylester
A11R8	Prop-2-ensäure-11-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]undecylester
M11R4	2-Methyl-prop-2-ensäure-11-[3-hydroxy-4-[[[(4-butoxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]undecylester
M11R6	2-Methyl-prop-2-ensäure-11-[3-hydroxy-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]undecylester

Tabelle 3.1: Übersicht über die synthetisierten monomeren flüssigkristallinen Verbindungen

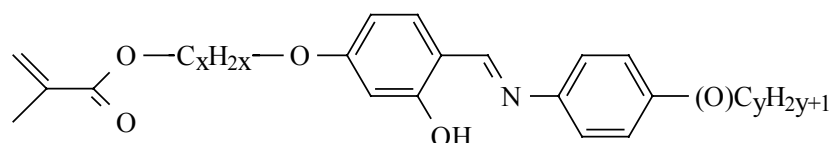


Abbildung 3.1.1: Chemische Struktur der synthetisierten Schiff Base Liganden MXRY

Abkürzung	IUPAC-Namen
PM6R6	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer
PM6R8	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer
PM6R10	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-decyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer
PM6R12	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer
PM6R14n	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer
PA11R8	Prop-2-ensäure-11-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]undecylester, Homopolymer

Tabelle 3.2: Übersicht über die synthetisierten polymeren flüssigkristallinen Verbindungen

Abkürzung	IUPAC-Namen
Cu(1R4) ₂	Bis[4-methoxy-2-oxo-1-[[4-butoxyphenyl]imino]methyl]-benzol] Kupfer(II)-Komplex
Cu(M6R6) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Kupfer(II)-Komplex
Cu(M6R8) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Kupfer(II)-Komplex
Cu(M6R10) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-decyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Kupfer(II)-Komplex
Cu(M6R12) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Kupfer(II)-Komplex
Cu(M6R14n) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Kupfer(II)-Komplex
Ni(M6R6) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Nickel(II)-Komplex
Ni(M6R12) ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Nickel(II)-Komplex
Dy(M6R12) ₃	Tris[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Dysprosium(III)-Komplex
Er(M6R6) ₂ Cl ₂	Bis[2-methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester] Erbium(III)-Chlorid-Komplex

Tabelle 3.3: Übersicht über die synthetisierten monomeren Komplexe

Bei den in Tabelle 3.4a und b aufgelisteten Polymer-Metallkomplexen liegt in den meisten Fällen keine stöchiometrische Verbindung vor, die angegebenen IUPAC-Namen sind deshalb eher formale Bezeichnungen.

Abkürzung	Ausgangssalz	IUPAC-Namen
CuPM6R8	Cu(OAc) ₂ 2:1 CuCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Kupfer(II)-Komplex
CuPM6R10	Cu(OAc) ₂ 2:1 CuCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-decyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Kupfer(II)-Komplex
CuPM6R12	CuCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl] imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Kupfer(II)-Komplex
CuPM6R14	Cu(OAc) ₂ 2:1 CuCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Kupfer(II)-Komplex
MnPM6R6	Mn(OAc) ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Mangan(II)-Komplex
NiPM6R6	Ni(OAc) ₂ 2:1 NiCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Nickel(II)-Komplex
NiPM6R8	NiCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl] imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Nickel(II)-Komplex
NiPM6R10	NiCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl] imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Nickel(II)-Komplex
NiPM6R12	Ni(OAc) ₂ 2:1 NiCl ₂ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl] imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Nickel(II)-Komplex
NiPM6R14	NiCl ₂ 2 : 1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Nickel(II)-Komplex
VOPM6R8	VO(acac) ₂ 2 : 1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Oxovanadium(IV)-Komplex
VOPM6R14	VOSO ₄ 2 : 1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-oxo-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer- Oxovanadium(IV)-Komplex
DyPM6R6	Dy(NO ₃) ₃ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-hexyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Dysprosium(III)-Komplex
DyPM6R10	Dy(NO ₃) ₃ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-decyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Dysprosium(III)-Komplex
DyPM6R12	Dy(NO ₃) ₃ 2:1 Dy(NO ₃) ₃ 3:1 DyI ₃ 2:1 DyI ₃ 3:1 Dy(DOS) ₃ 3:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]-imino]methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Dysprosium(III)-Komplex

Tabelle 3.4a: Übersicht über die synthetisierten Metallopolymere. Die Zahlen geben das Verhältnis von Eduktsalz zu Ligand an. (DOS = Dodecylsulfat)

Abkürzung	Ausgangssalz	IUPAC-Namen
GdPM6R8	Gd(NO ₃) ₃ 2:1 Gd(OAc) ₃ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Gadolinium(III)-Komplex
GdPM6R14	Gd(OAc) ₃	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-tetradecyl)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Gadolinium(III)-Komplex
EuPM6R8	Eu(NO ₃) ₃ 3:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Europium(III)-Komplex
EuPA6R8	Eu(NO ₃) ₃ 3:1	Prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Europium(III)-Komplex
TbPA6R8	Tb(NO ₃) ₃ 3:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Terbium(III)-Komplex
TbPM6R8	Tb(NO ₃) ₃ 3:1	Prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Terbium(III)-Komplex
ErPM6R12	ErCl ₃ 2:1 Er(NO ₃) ₃ 2:1	2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-dodecyloxy)phenyl]imino]methyl]phenoxy]hexylester, Homopolymer-Erbium(III)-Komplex

Tabelle 3.4b: Übersicht über die synthetisierten Metallopolymere. Die Zahlen geben das Verhältnis von Eduktsalz zu Ligand an.

Die Untersuchungen an den Eisen(II)-*Spin-Crossover*-Verbindungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Roman Boca, Department of Inorganic Chemistry der Slovakian Technical University in Bratislava, vorgenommen. Die Komplexe wurden von Dr. Franz Renz aus der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Linert, Institut für anorganische Chemie der Technischen Universität Wien bzw. von Dr. Peter Baran aus der Arbeitsgruppe von Prof. R. Boca synthetisiert und für magnetische Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Abkürzung	Komplex
Febzcl	[Fe(bzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 0.25 H ₂ O
Febzbp	[Fe(bzimpy) ₂](BPh ₄) ₂ · 4 H ₂ O
Febzso	[Fe(bzimpy) ₂](SO ₄) · 2 H ₂ O
Febz-H	[Fe(bzimpy- <i>H</i>) ₂] · 2 H ₂ O
Fetpy	[Fe(tzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 2 H ₂ O
Fepbbh	[Fe(pybzim) ₃](BPh ₄) ₂
Fepbcl	[Fe(pybzim) ₃](ClO ₄) ₂ · H ₂ O

Tabelle 3.5: Übersicht über die untersuchten Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexe

Abkürzung	Komplex
Fe2bbhpp	$[\text{Fe}_2(\text{bbhpp})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2] \text{ClO}_4$
Fe2bbap	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{bbap})(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2] (\text{ClO}_4)_{2.5} \text{Br}_{0.5} \cdot \text{EtOH} \cdot 3 \text{ MeOH}$
Fe2tboPPh	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)(\text{O}_2\text{CCH}_3)] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeOH}$
Fe2tboPBu	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{ MeOH}$
Fe2tbdAs	$[\text{Fe}_2(\text{tbpd})(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{Me})_2)(\text{MeOH})_2] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeOH}$
Fe2bbpmpCr	$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-CrO}_4)_2]$
Fe2bbpmpMo	$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-MoO}_4)_2]$
Fe2tboPOH	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2tboW	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{WO}_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2tboAs	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{AsO}(\text{OH}))_2] \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2tboMo	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{MoO}_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fe2tboPNO	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{PO}(\text{OPhNO}_2))_2] \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2tboPNa	$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{PO}(\text{ONaphtyl}))_2] \text{ClO}_4 \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2bpClH ₂ O	$[\text{Fe}_2(\text{bpClnoI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2bpClOAc	$[\text{Fe}_2(\text{bpClnoI})_2(\mu\text{-OAc})] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2bbpnoI	$[\text{Fe}_2(\text{bbpnoI})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
Fe2L	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})]_2$

Tabelle 3.6: Übersicht über die untersuchten dinuklearen Eisen(III)-($\mu\text{-OX}$)₂-Komplexe (OX = OH, OR, OPh). Die Abkürzungen der Liganden werden in Kapitel 6.1 näher erläutert.

Die in Tabelle 3.6 aufgeführten dinuklearen Eisen(III)-Komplexe wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen synthetisiert, strukturell charakterisiert und für magnetische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. 10 Verbindungen stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Krebs, Anorganisch Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, und wurden von Dr. B. Eulerling, Dr. M. Schmidt bzw. Dr. R. Than synthetisiert. Aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Neves, Departamento de Química, Universidad de Santa Catarina in Florianopolis (Brasilien) stammen 5 der aufgeführten Proben. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OH})]_2$ wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Nag, Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, zur Verfügung gestellt.

Alle dinuklearen Nickel(II), Cobalt(II) und Cobalt(II)–Nickel(II) Komplexe wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D.A. Brown, Department of Chemistry, University College, Dublin, Irland, synthetisiert und uns zur magnetischen Charakterisierung überlassen.

Abkürzung	Verbindung
NiA	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
NiB	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})_4(\text{tmen})_2]$
Ni1	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-AA})(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
Ni2a	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-AA})_2(\text{tmen})_2] [\text{OAc}]$
Ni2b	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-BA})_2(\text{tmen})_2] [\text{OAc}]$
Ni3	$[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-glut})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
CoA	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
CoB	$[\text{Co}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})_4(\text{tmen})_2]$
Co1	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-AA})(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
Co2	$[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-AA})_2(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
CoNiA	$[\text{CoNi}(\mu\text{-OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$
CoNiB	$[\text{CoNi}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OAc})_4(\text{tmen})_2]$
CoNi1	$[\text{CoNi}(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-AA})(\text{urea})(\text{tmen})_2] [\text{OTf}]$

Tabelle 3.7: Übersicht über die untersuchten dinuklearen Nickel(II)-Nickel(II), Cobalt(II)-Cobalt(II) und Nickel(II)-Cobalt(II)-Komplexe. Die Abkürzungen der Liganden werden in Kapitel 7 näher erläutert.

3.2 Synthese und Charakterisierung der Metallopolymere

Die kommerziell erhältlichen Edukte wurden von Aldrich und E. Merck bezogen. Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurden v.a. ^1H -NMR Spektroskopie (300 MHz, Bruker WM300), Massenspektrometrie (Doppled Focus Varian MAT311A mit kombinierter EI/FD-Quelle) und C,H,N-Elementaranalyse (Perkin Elmer 240 B) eingesetzt. Der Metallgehalt der Proben wurde nach deren Aufschluss im Mikrowellenofen (2 mg Substanz + konz. HNO_3 + H_2O_2 30%) mittels ICP-MS (Fisons VG-PlasmaQuad) bestimmt.

Die Infrarotspektren im Bereich von $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ wurden teilweise mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Impact 400, als Nujolverreibungen aufgenommen und mit dem Softwarepaket Omnic 1.2a analysiert bzw. als KBr-Presslinge mit einem Perkin Elmer FT-IR-Spektrometer Paragon 1000 PC aufgenommen und mit dem Softwarepaket Grams ausgewertet. Für einzelne Messungen im Wellenzahlbereich von $100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ wurden Polyethylen-Presslinge präpariert.

Die GPC Messungen wurden mit einer Waters 515 Mikroflusspumpe und einem Waters RI 410 Detektor durchgeführt. Die Trennung fand in einer Ultrastyragegelkolonne mit Tetrahydrofuran als Eluent bei einer Flussrate von 1 ml / min statt.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung der Monomere

Die Präparation der Monomere erfolgte nach der in Abb. 3.2.1 aufgeführten fünfstufigen Syntheseabfolge.

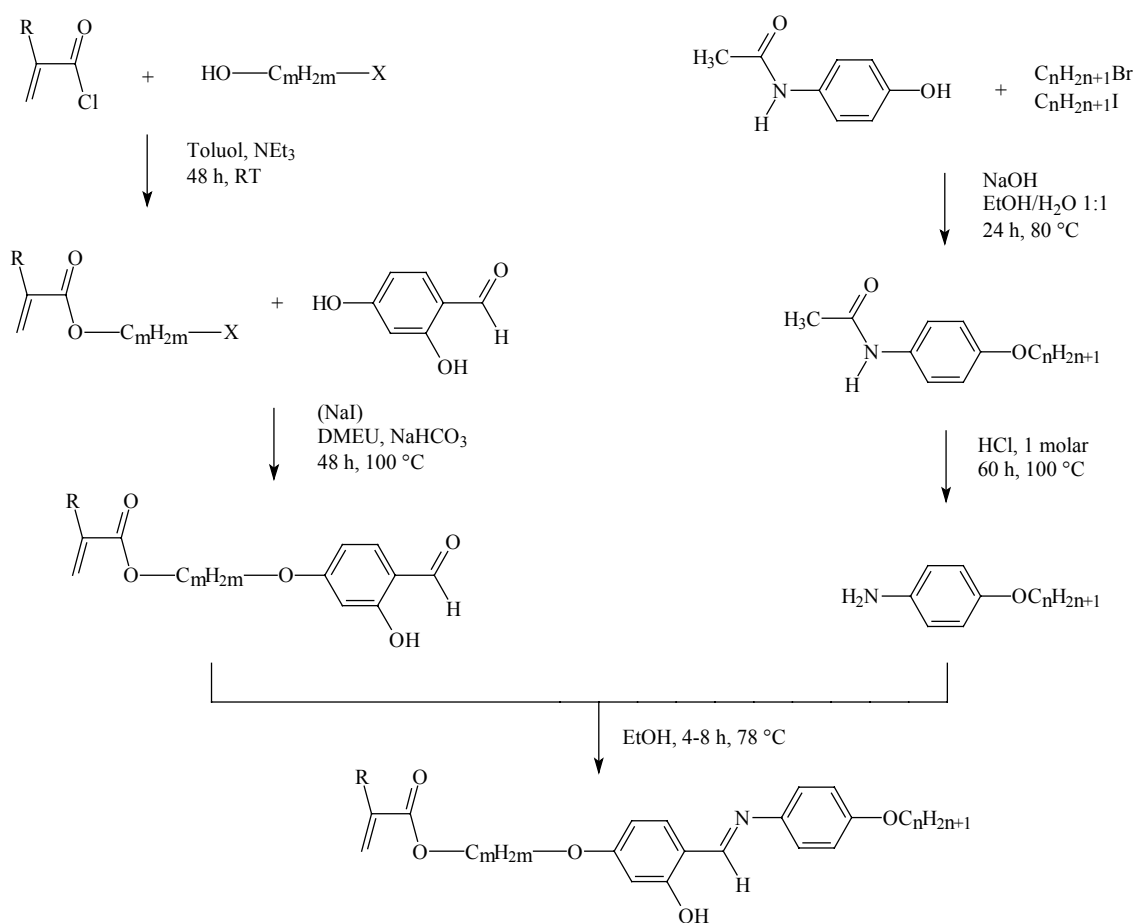


Abbildung 3.2.1: Syntheschema der Monomere mit $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $m = 6, 11$ und $n = 4, 6, 8, 10, 12, (14), 18$

Synthese des 6-Chlorohexylmethacrylats

0.6 mol Methacrylsäurechlorid werden in 150 ml getrocknetem Toluol und 80 ml Triethylamin gelöst. 0.4 mol 6-Chlor-1-hexanol werden in 150 ml trockenem Toluol gelöst und langsam unter Rühren und ständiger Kühlung mit einem Eisbad zu der Methacrylsäurechloridlösung hinzugegeben. Die Mischung wird weitere 48 h gerührt. Das ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat mit 300 ml Wasser versetzt und 6 h in einem Becherglas gerührt, um das überschüssige Säurechlorid umzusetzen. Die organische Phase wird anschließend im Scheidetrichter abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon wird das Toluol im Vakuum abdestilliert. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Silicagel mit Toluol/Ethylacetat 9:1 als Eluent gereinigt. Übrig bleibt eine stechend riechende, ölige, leicht gelbliche Flüssigkeit. Ausbeuten: 6-Chlorohexylmethacrylat: 53.2 g (0.26 mol, 65 %); 11-Bromoundecylmethacrylat: 51 %; 6-Chlorohexylacrylat: 62 %; 11-Bromoundecylacrylat: 48 %.

6-Chlorohexylmethacrylat: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.09 (m, 1H, *trans* $\text{H-C}=\text{C-CH}_3$); 5.54 (m, 1H, *cis* $\text{H-C}=\text{C-CH}_3$); 4.14 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 1.93 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 1.76 (qi, 2H, $\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 1.67 (qi, 2H, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2$); 1.43 (m, 4H, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$). J_0 : 6.6 Hz.

11-Bromoundecylmethacrylat: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.09 (m, 1H, *trans* $\text{H-C}=\text{C-CH}_3$); 5.54 (m, 1H, *cis* $\text{H-C}=\text{C-CH}_3$); 4.13 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.41 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Br}$); 1.94 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}$); 1.85 (m, 4H, $\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$; $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2$); 1.68-1.28 (m, 14H, $\text{Br-(CH}_2)_n\text{-CH}_2$; $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-O}$). J_0 : 6.6 Hz.

Synthese des 2-Hydroxy-4-(6-hydroxyhexyloxymethacrylsäureester)-benzaldehyds (M6)

Zu einer Lösung von 0.18 mol Resorcyraldehyd in 60 ml 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (DMEU) wird eine äquimolare Menge Methacrylsäure-(6-chlorhexyl)ester, gelöst in 50 ml DMEU, langsam unter Rühren hinzugegeben. Etwa 2 g Natriumiodid werden in wenig DMEU gelöst und ebenfalls der Reaktionsmischung beigegeben. Zu dieser Lösung werden etwa 10 mg Hydrochinon als Polymerisationshemmer und 0.19 mol Natriumcarbonat bzw. 0.38 mol Natriumhydrogencarbonat zur Neutralisation der entstehenden Säure gegeben. Die Mischung wird für 48 h auf maximal 100 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit etwa 200 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase anschließend viermal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet; anschließend werden die Solventien unter vermindertem Druck abdestilliert.

Es verbleibt eine flüssige Phase von ca. 70 ml. Mittels zweifacher Säulenchromatographie über Silicagel mit Toluol : Ethylacetat 9:1 (1. Durchlauf) bzw. 30:1 (2. Durchlauf) als Eluent und anschließender Destillation des Eluenten erhält man das reine Produkt. Ausbeute: 33.8 g (0.11 mol, 61.3 %; A6: 65 %; M11: 49 %; A11: 54 %; wobei M = Methacrylat, A = Acrylat; 6,11 = Spacerlängen).

M6: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 11.49 (s, 1H, Ph-OH); 9.71 (s, 1H, Ph-CH=O); 7.42 (m, 1H, Ph-H); 6.52 (m, 1H, Ph-H); 6.40 (m, 1H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 4.01 (t, 2H, CH₂-OPh); 1.94 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.80 (qi, 2H, CO₂-CH₂-CH₂); 1.71 (qi, 2H, Cl-CH₂-CH₂); 1.48 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O). J_0 : 6.5 Hz.

Synthese der p-Alkoxyacetanilide

4.1 g (0.105 mol) Natriumhydroxid werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 0.1 mol (15.1 g) 4-Hydroxyacetanilid vermischt. 0.1 mol Alkylbromid werden in 100 ml Ethanol gelöst; diese Lösung wird zu der Lauge getropft. Die Mischung wird 24 h auf ca. 80 °C erhitzt und gerührt. Anschließend wird erst unter Rühren, später im Eisbad abgekühlt. Der Niederschlag wird filtriert, aus dem Filtrat wird durch Einengen der Lösung und langsamen Abkühlen weiteres Produkt gewonnen, das mit der ersten Fraktion vereinigt und in wenig Methanol umkristallisiert wird. Die Umkristallisation wird so lange wiederholt, bis das Dünnschichtchromatogramm kein Edukt mehr anzeigt.

Decyloxyacetanilid: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 7.36 (m, 2H, H-Ph); 7.14 (s, 1H, H-N-CO); 6.84 (m, 2H, H-Ph); 3.92 (t, 2H, CH₂-OPh); 2.15 (s, 3H, CH₃-C=O); 1.76 (qi, 2H, PhO-CH₂-CH₂); 1.43-1.27 (m, 14H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

Dodecyloxyacetanilid: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 7.36 (m, 2H, H-Ph); 7.11 (s, 1H, H-N-CO); 6.84 (m, 2H, H-Ph); 3.92 (t, 2H, CH₂-OPh); 2.14 (s, 3H, CH₃-C=O); 1.76 (qi, 2H, PhO-CH₂-CH₂); 1.44-1.26 (m, 18H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

Synthese der p-Alkoxyaniline

Das resultierende, trockene p-Alkoxyacetanilid wird unter Rühren mit 200 ml 1N Salzsäure versetzt und mindestens 48 h gekocht. Dabei tritt eine Farbänderung nach rosa/violett auf. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser und mit gesättigter

Natriumcarbonatlösung solange gewaschen, bis keine Blasen mehr auftreten und anschließend getrocknet. Ansätze und Ausbeuten sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

	Ansatz mol	p-Alkoxyacetanilid			p-Alkoxyanilin		
		g	mol	%	g	mol	%
p-Butyloxyanilin	0.2	34.8	0.168	84	21.8	0.132	66
p-Hexyloxyanilin	0.2	41.4	0.176	88	32.1	0.166	83
p-Octyloxyanilin	0.1	22.1	0.084	84	15.1	0.078	78
p-Decyloxyanilin	0.1	25.4	0.087	87	20.5	0.082	82
p-Dodecyloxyanilin	0.2	40.9	0.128	64	27.3	0.098	49
p-Octadecyloxyanilin	0.1	30.3	0.075	75	22.3	0.062	62

Tabelle 3.8: Eingesetzte Mengen und Ausbeuten für die p-Alkoxyaniline. Ansatz und Gesamtausbeute beziehen sich auf die eingesetzte Menge p-Hydroxyacetanilid.

Tetradecylanilin ist günstig kommerziell erhältlich und wurde ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Hierbei handelt es sich um ein Alkyl- und nicht um ein Alkyloxyanilin! Alle daraus resultierenden Verbindungen wie M6R14n, PM6R14n und die entsprechenden Metallkomplexe unterscheiden sich somit von den anderen Verbindungen.

Hexyloxyanilin: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.73 (m, 2H, **H-Ph**); 6.63 (m, 2H, **H-Ph**); 3.87 (t, 2H, **CH₂-OPh**); 3.40 (s, 2H, **H₂N-Ph**); 1.74-1.32 (m, 8H, **-CH₂-CH₂-CH₂-**); 0.89 (t, 3H, **-CH₂-CH₂-CH₃**). J_0 : 6.6 Hz.

Octyloxyanilin: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.74 (m, 2H, **H-Ph**); 6.63 (m, 2H, **H-Ph**); 3.87 (t, 2H, **CH₂-OPh**); 3.41 (s, 2H, **H₂N-Ph**); 1.73-1.28 (m, 12H, **-CH₂-CH₂-CH₂-**); 0.88 (t, 3H, **-CH₂-CH₂-CH₃**). J_0 : 6.6 Hz.

Decyloxyanilin: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.74 (m, 2H, **H-Ph**); 6.63 (m, 2H, **H-Ph**); 3.87 (t, 2H, **CH₂-OPh**); 3.41 (s, 2H, **H₂N-Ph**); 1.74-1.26 (m, 16H, **-CH₂-CH₂-CH₂-**); 0.88 (t, 3H, **-CH₂-CH₂-CH₃**). J_0 : 6.6 Hz.

Dodecyloxyanilin: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.73 (m, 2H, **H-Ph**); 6.63 (m, 2H, **H-Ph**); 3.86 (t, 2H, **CH₂-OPh**); 3.41 (s, 2H, **H₂N-Ph**); 1.75-1.28 (m, 20H, **-CH₂-CH₂-CH₂-**); 0.89 (t, 3H, **-CH₂-CH₂-CH₃**). J_0 : 6.6 Hz.

Octadecyloxyanilin: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 6.74 (m, 2H, **H-Ph**); 6.63 (m, 2H, **H-Ph**); 3.87 (t, 2H, **CH₂-OPh**); 3.40 (s, 2H, **H₂N-Ph**); 1.76-1.25 (m, 32H, **-CH₂-CH₂-CH₂-**); 0.88 (t, 3H, **-CH₂-CH₂-CH₃**). J_0 : 6.6 Hz.

Synthese des 2-Methyl-prop-2-ensäure-6-[3-hydroxy-4-[[[(4-octyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenoxy]hexylesters (M6R8)

Zu einer Lösung von 20 mmol p-Octyloxyanilin (oder p-Alkylanilin bei M6R14n) in trockenem Ethanol wird eine äquimolare Menge des Aldehyds M6 und eine kleine Menge Hydrochinon (10 mg) zur Stabilisierung des Monomers hinzugegeben. Die Mischung wird 24 h gerührt und unter Rückflußkühlung erhitzt, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Das Produkt wird viermal aus Methanol umkristallisiert. Die Synthese der anderen Monomere wird analog ausgeführt. Die verwendeten Ansätze sowie die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

Produkt	Ansatz	Ausbeute: g	mmol	%
M6R6	20 mmol	7.6	15.8	78.9
M6R8	43 mmol	18.8	36.9	85.8
M6R10	20 mmol	8.4	15.6	78.1
M6R12	20 mmol	7.4	13.1	65.4
M6R14n	40 mmol	19.1	33.1	82.6
M6R18	10 mmol	4.8	7.4	73.8
A11R6	10 mmol	4.1	7.6	76.2
A11R8	10 mmol	4.4	7.8	77.8
M11R4	10 mmol	4.3	8.2	82.1
M11R6	20 mmol	8.9	16.1	80.6

Tabelle 3.9: Eingesetzte Mengen M6, A11, M11 und Ausbeuten der synthetisierten Monomere

M6R6: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.94 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.33 (m, 16H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.92 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1704 s (v C=O), 1631 m (v C=N), 1300 m, 1251 m, 1179 m, 1134 m, 1120 m (alle v C-O), 641 m, 579 m, 534 m, 461 w

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NO}_5$; M = 481.63	Ber.	C 72.36	H 8.16	N 2.91
	Exp.	C 72.38	H 8.19	N 2.87

M6R8: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.94 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.28 (m, 20H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 0.89 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1706 s (v C=O), 1635 m (v C=N), 1304 m, 1255 m, 1184 m, 1138 m, 1119 m (alle v C-O), 649 m, 584 m, 535 m, 464 w

$\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{NO}_5$; M = 509.69	Ber.	C 73.05	H 8.50	N 2.75
	Exp.	C 73.19	H 8.72	N 2.73

M6R10: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.96 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.94 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.83-1.27 (m, 24H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1707 s (v C=O), 1626 m (v C=N), 1299 m, 1250 m, 1199 w, 1163 w, 1135 m, (alle v C-O), 642 m, 579 m, 534 m, 504 w, 465 w, 438 w

$\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_5$; M = 537.74	Ber.	C 73.71	H 8.81	N 2.60
	Exp.	C 73.18	H 8.77	N 2.56

M6R12: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.94 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.27 (m, 28H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1702 s (v C=O), 1634 m (v C=N), 1300 m, 1254 m, 1180 m, 1139 m, 1118 m (alle v C-O), 651 m, 584 m, 536 m, 465 w

$\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{NO}_5$; M = 565.79	Ber.	C 74.30	H 9.09	N 2.48
	Exp.	C 74.39	H 9.16	N 2.35

M6R14n: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.92 (s, 1H, Ph-OH); 8.52 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 5H, Ph-H); 6.48 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.16 (t, 2H, CH₂-O₂C); 4.00 (t, 2H, CH₂-OPh); 2.62 (t, 2H, CH₂-Ph); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.26 (m, 32H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1706 s (v C=O), 1629 m (v C=N), 1305 m, 1253 m, 1172 m, 1138 m, 1117 m (alle v C-O), 647 m, 528 m, 464 w

$\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{NO}_4$; M = 577.84	Ber.	C 76.91	H 9.59	N 2.42
	Exp.	C 77.02	H 9.98	N 2.52

M6R18: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.95 (s, 1H, Ph-OH); 8.49 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.47 (m, 2H, Ph-H); 6.09 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.54 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.15 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.97 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.94 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.25 (m, 40H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.87 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1716 s (ν C=O), 1631 m (ν C=N), 1294 m, 1248 m, 1195 w, 1170 m, 1121 m (alle ν C-O), 654 m, 592 m, 567 w, 543 w, 462 w

$\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{NO}_5$; M = 649.95	Ber.	C 75.77	H 9.77	N 2.16
	Exp.	C 75.57	H 9.84	N 2.09

A11R6: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.93 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.37 (m, 1H, *cis* H-C=CH-CO₂R); 6.12 (m, 1H, H₂C=C-H(CO₂R)); 5.81 (m, 1H, *trans* H-C=CH-CO₂R); 4.15 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.80-1.32 (m, 26H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.91 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1719 s (ν C=O), 1626 m (ν C=N), 1292 m, 1249 m, 1207 m, 1169 m, 1133 m (ν C-O), 674 w, 642 m, 581 m, 535 m, 462 w, 447 w

$\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_5$; M = 537.74	Ber.	C 73.71	H 8.81	N 2.60
	Exp.	C 73.71	H 9.00	N 2.47

A11R8: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.93 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.38 (m, 1H, *cis* H-C=CH-CO₂R); 6.13 (m, 1H, H₂C=C-H(CO₂R)); 5.81 (m, 1H, *trans* H-C=CH-CO₂R); 4.15 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.82-1.30 (m, 30H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.89 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

$\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{NO}_5$; M = 565.79	Ber.	C 74.30	H 9.09	N 2.48
	Exp.	C 74.26	H 9.00	N 2.51

M11R4: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.95 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.14 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.81-1.31 (m, 28H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.99 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1712 s (ν C=O), 1637 m, 1614 m (ν C=N), 1302 m, 1249 m, 1193 m, 1178 m, 1134 m, (alle ν C-O), 647 m, 578 m, 535 m, 466 w

$\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{NO}_5$; M = 523.71	Ber.	C 73.38	H 8.67	N 2.68
	Exp.	C 73.45	H 8.74	N 2.70

M11R6: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.94 (s, 1H, Ph-OH); 8.50 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.22 (m, 3H, Ph-H); 6.92 (m, 2H, Ph-H); 6.46 (m, 2H, Ph-H); 6.10 (m, 1H, *trans* H-C=C-CH₃); 5.55 (m, 1H, *cis* H-C=C-CH₃); 4.14 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.98 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.95 (s, 3H, CH₃-C=C); 1.82-1.31 (m, 28H, -CH₂-CH₂-CH₂-); 0.93 (t, 3H, -CH₂-CH₃). J_0 : 6.6 Hz.

IR, cm^{-1} : 1705 s (ν C=O), 1623 m (ν C=N), 1249 m, 1194 m, 1173 m, 1131 m (alle ν C-O), 647 m, 586 m, 535 m, 468 w, 442 w

$\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{NO}_5$; $M = 551.77$	Ber.	C 74.01	H 8.95	N 2.54
	Exp.	C 74.17	H 9.07	N 2.46

3.2.2 Synthese und Charakterisierung der Polymere

Die Polymerisierung der Acrylat- bzw. Methacrylatmonomere erfolgte radikalisch unter Zuhilfenahme des Radikalstarters 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) (siehe auch Abbildung 3.2.3). Vorarbeiten [Sot96] haben gezeigt, dass bei dieser Methode Polymerisationsgrade um etwa 150 möglich sind. Sehr wichtig ist die Verwendung eines absolut sauerstofffreien Lösungsmittels, das zu diesem Zweck etwa 20 min von trockenem Stickstoff durchströmt wird. Desweiteren muss die Reaktion unter absolutem Ausschluss von Luft stattfinden. Sobald Sauerstoff im Reaktionsgemisch vorhanden war, fand die gewünschte Polymerisationsreaktion nicht oder nur ungenügend statt. Der generelle Syntheseweg kann wie folgt beschrieben werden:

Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden beispielsweise 5 g Monomer in 50 ml Toluol gelöst und anschließend ca. 10 mg AIBN dazugegeben. Als günstig für eine erfolgreiche Polymerisierung wurde ein Verhältnis von Toluol (ml), Monomer (g) und AIBN (mg) von 10 : 1 : 2 gefunden. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei einer Temperatur von 60 °C unter Luftausschluss gerührt und anschließend eine Stunde auf 80 °C erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung in die 20-fache Menge kaltes Methanol geschüttet. Dabei fällt das Polymer als gelbgrüner Niederschlag aus. Der Feststoff wird in wenig Toluol gelöst, erneut in Methanol zum Ausfallen gebracht und mit warmem Methanol gewaschen. Es resultiert ein feinpulvriger gelblicher Feststoff. Die verwendeten Ansätze sowie die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 3.10 gezeigt.

	Ansatz	Ausbeute: g	mmol	%
PM6R6	5 g	4.1	8.5	82.0
PM6R8	9 g	8.2	16.1	91.1
PM6R10	4 g	3.5	6.5	87.5
PM6R12	4 g	3.6	6.4	90.0
PM6R14n	8 g	7.4	12.8	92.5
PA11R8	2 g	1.7	3.0	85.0

Tabelle 3.10: Eingesetzte Mengen Monomer und Ausbeuten der synthetisierten Polymere

M6R18 lässt sich nach der beschriebenen Methode nicht polymerisieren.

Aufgrund der schlechteren Löslichkeit in CDCl_3 ist es für die Polymere nicht möglich, die Kopplungskonstanten aus den ^1H -NMR Spektren zu bestimmen.

PM6R6: ^1H -NMR, δ ppm, CDCl_3 : 13.85 (s, 1H, Ph-OH); 8.35 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.12 (m, 3H, Ph-H); 6.81 (m, 2H, Ph-H); 6.37 (m, 2H, Ph-H); 4.14 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.85 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.78-1.26 (m, 19H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-; CH₃-C-C₃); 0.89 (t, 3H, -CH₂-CH₃).

IR, cm^{-1} : 1730 s (v C=O), 1622 s (v C=N), 1294 m, 1253 s, 1192 s, 1142 m, 1128 m (alle v C-O), 651 w, 589 w, 540 m

$(\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{NO}_5)_n$; (M = 481.63) _n	Ber.	C 72.36	H 8.16	N 2.91
	Exp.	C 72.27	H 8.34	N 2.84

PM6R8: ^1H -NMR, δ ppm, CDCl_3 : 13.85 (s, 1H, Ph-OH); 8.32 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.08 (m, 3H, Ph-H); 6.80 (m, 2H, Ph-H); 6.37 (m, 2H, Ph-H); 3.98 (t, 2H, CH₂-O₂C); 3.84 (m, 4H, CH₂-OPh); 1.81-1.28 (m, 23H, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-; CH₃-C-C₃); 0.88 (t, 3H, -CH₂-CH₃).

IR, cm^{-1} : 1732 s (v C=O), 1625 s (v C=N), 1301 s, 1250 s, 1192 m, 1141 m, 1121 m (alle v C-O), 651 m, 591 w, 536 m, 467 w, 402 w

$(\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{NO}_5)_n$; (M = 509.69) _n	Ber.	C 73.05	H 8.50	N 2.75
	Exp.	C 73.29	H 8.67	N 2.69

PM6R10: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.85 (s, 1H, Ph-OH); 8.33 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.10 (m, 3H, Ph-H); 6.80 (m, 2H, Ph-H); 6.37 (m, 2H, Ph-H); 3.99 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OPh}$); 1.78-1.25 (m, 27H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}_3$); 0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

IR, cm^{-1} : 1728 s (ν C=O), 1618 s (ν C=N), 1296 s, 1251 s, 1190 s, 1168 w, 1139 m, 1117 m (alle ν C-O), 648 m, 585 m, 534 s, 465 m

$(\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_5)_n$; (M = 537.74) _n	Ber.	C 73.71	H 8.81	N 2.60
	Exp.	C 73.43	H 8.82	N 2.65

PM6R12: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.86 (s, 1H, Ph-OH); 8.32 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.09 (m, 3H, Ph-H); 6.80 (m, 2H, Ph-H); 6.37 (m, 2H, Ph-H); 3.96 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.84 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OPh}$); 1.81-1.25 (m, 31H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}_3$); 0.87 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

IR, cm^{-1} : 1730 s (ν C=O), 1622 s (ν C=N), 1294 s, 1254 s, 1192 s, 1139 m, 1118 m (alle ν C-O), 651 w, 589 w, 536 m, 466 w

$(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{NO}_5)_n$; (M = 565.79) _n	Ber.	C 74.30	H 9.09	N 2.48
	Exp.	C 74.18	H 9.12	N 2.34

PM6R14n: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.82 (s, 1H, Ph-OH); 8.36 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.09 (m, 5H, Ph-H); 6.38 (m, 2H, Ph-H); 4.16 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.88 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OPh}$); 2.52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$); 1.74-1.23 (m, 35H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; $\text{CH}_3\text{-C-C}_3$); 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

IR, cm^{-1} : 1727 s (ν C=O), 1625 s (ν C=N), 1301 s, 1247 s, 1192 s, 1171 w, 1137 m, 1118 m (alle ν C-O), 649 m, 626 w, 586 w, 528 m, 462 w

$(\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{NO}_4)_n$; (M = 577.84) _n	Ber.	C 76.91	H 9.59	N 2.42
	Exp.	C 76.58	H 9.84	N 2.37

PA11R8: $^1\text{H-NMR}$, δ ppm, CDCl_3 : 13.86 (s, 1H, Ph-OH); 8.42 (s, 1H, Ph-CH=N); 7.15 (m, 3H, Ph-H); 6.87 (m, 2H, Ph-H); 6.40 (m, 2H, Ph-H); 4.12 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}_2\text{C}$); 3.94 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OPh}$); 2.25 (s, 1H, H-C-C_3); 1.75-1.27 (m, 30H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

IR, cm^{-1} : 1736 s (ν C=O), 1630 s (ν C=N), 1297 s, 1254 s, 1195 m, 1173 m, 1139 w, 1118 w (alle ν C-O), 648 w, 583 w, 536 m, 472 w

$(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{NO}_5)_n$; M = (565.79) _n	Ber.	C 74.30	H 9.09	N 2.48
	Exp.	C 74.56	H 9.14	N 2.47

3.2.3 Synthese und Charakterisierung der komplexierten Monomere

Die Synthese der Monomerkomplexe kann in guten Ausbeuten in Alkoholen durchgeführt werden. Es wurde ein Verhältnis der Edukte Metallsalz zu Ligand von 1:2 gewählt. Dieses Verhältnis wurde aus Vergleichsgründen auch im Falle von $\text{Er}(\text{M6R6})_2\text{Cl}_2$ gewählt - obwohl Seltenerdionen üblicherweise drei Schiff-Base-Liganden koordinieren - da die korrespondierenden Polymerkomplexe ebenfalls mit einem Verhältnis Seitenkette zu Metallsalz von 2:1 synthetisiert wurden. Lediglich $\text{Dy}(\text{M6R12})_3$ wurde mit einem Ausgangsverhältnis von 3 Salicylaldiminliganden pro Metallzentrum synthetisiert. Abbildung 3.2.2 zeigt den generellen Syntheseweg.

Da die NMR-Spektroskopie bei Anwesenheit paramagnetischer Zentren keine aussagekräftige Methode mehr darstellt, wurden die Produkte lediglich IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht, wobei sich insbesondere die Massenspektrometrie als sehr geeignet herausgestellt hat.

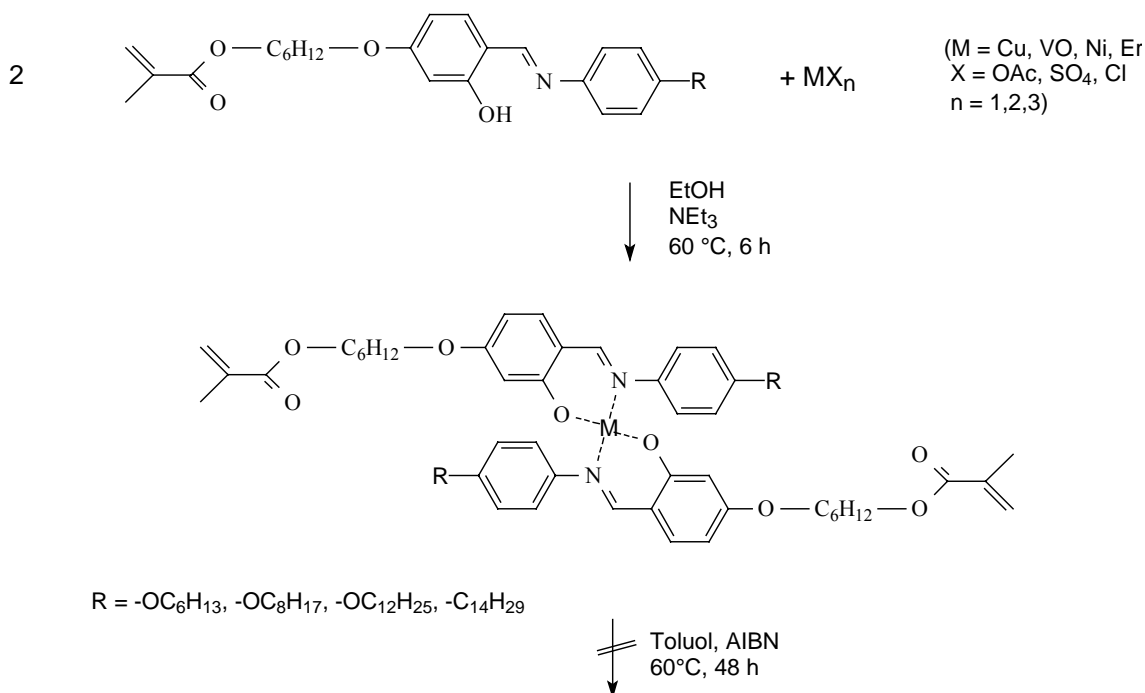


Abbildung 3.2.2: Synthese der Monomerkomplexe

1 mmol (~0.5 g) Monomer wird in 50 ml getrocknetem Ethanol gelöst. Eine Spatelspitze Hydrochinon sowie 2 ml Triethylamin werden hinzugegeben, um eine teilweise Polymerisation zu verhindern bzw. um die entstehende Säure zu neutralisieren. 0.5 mmol des entsprechenden Metallsalzes werden durch vorsichtiges Erwärmen ebenfalls in 50 ml getrocknetem Ethanol gelöst und anschließend langsam zu der

Monomerlösung hinzugetropft. Die Reaktionsmischung wird etwa 6 h bei 60 °C gerührt. Es wird nun erst an Luft, später mit Hilfe eines Eisbades abgekühlt, wobei das Produkt als brauner (Cu,V), grüngelber (Ni) bzw. gelber (Er,Dy) Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert und mehrfach mit Methanol gewaschen. Die verwendeten Ansätze sowie die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

Etwas abweichend verläuft die Synthese des zur Strukturbestimmung synthetisierten Komplexes Cu(1R4)₂:

4.1 g (26.9 mmol) 2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd werden mit einem Überschuss (6.2 g, 37.5 mmol) verunreinigten p-Butoxyanilin (da die Verunreinigungen die Reaktion nicht beeinflussen, wurde auf eine aufwendige destillative Säuberung verzichtet) in ca. 150 ml trockenem Ethanol einen Tag zum Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein gelber Feststoff aus, der dreimal aus Ethanol umkristallisiert wird. Die saubere Fraktion wiegt 3.15 g (10.5 mmol, Ausbeute: 39 %).

1R4: C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ (M: 299.37):	Ber.	C 72,22	H 7,07	N 4,68
	Exp.	C 72,20	H 7,07	N 4,67

306 mg (1.09 mmol) 1R4 werden in 80 ml Ethanol gelöst und mit 0.5 ml Triethylamin versetzt. Anschließend werden 127 mg (0.65 mmol) Cu(OAc)₂ · H₂O, gelöst in 40 ml Ethanol dazugetropft. Es wird 20 h unter Rückflussskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen durch langsames Eindampfen der Ethanollösung bei Raumtemperatur braune Kristalle aus, die teils stäbchenförmig, teils sechseckig erscheinen.

Gesamtausbeute: 285 mg (0.43 mmol, 66 %)

Cu(1R4)₂:

IR, cm⁻¹: 1617 s (ν C=N), 1302 s, 1248 m, 1210 m, 1177 s, 1117 s (alle ν C-O), 656 m, 611 m, 589 w, 533 s, 510 w, 487 w, 464 m, 433 w, 407 w

C ₃₆ H ₄₀ N ₃ O ₆ (M: 660,27):	Ber.	C 65,49	H 6,11	N 4,24
	Exp.	C 65,65	H 6,19	N 4,21

Cu(M6R10)₂ : FD-MS (70 eV): m/z 1136 (M⁺, 100 %); m/z 537 (Monomer, 12 %)
 IR, cm⁻¹: 1721 s (ν C=O), 1613 s (ν C=N), 1298 s, 1247 s, 1204 w, 1176 s, 1125 m (alle
 ν C-O), 662 w, 644 w, 615 m, 566 m, 541 m, 508 w, 468 m, 417 w

C ₆₆ H ₉₂ N ₂ O ₁₀ Cu ; M = 1137.01	Ber.	C 69.72	H 8.16	N 2.46	Cu 5.59
	Exp.	C 68.20	H 7.92	N 2.45	Cu -/-

Cu(M6R12)₂ : FD-MS (70 eV): m/z 1193 (M⁺, 100 %); m/z 629 (Monomer+Cu⁺,
 18 %); m/z 596 (M²⁺, 15 %); m/z 566 (Monomer⁺, 28 %)
 IR, cm⁻¹: 1724 s (ν C=O), 1614 s (ν C=N), 1300 s, 1246 s, 1176 m, 1126 m (alle
 ν C-O), 663 w, 642 w, 613 m, 563 m, 543 s, 505 w, 467 m, 407 w

C ₇₀ H ₁₀₀ N ₂ O ₁₀ Cu ; M = 1193.12	Ber.	C 70.47	H 8.45	N 2.35	Cu 5.33
	Exp.	C 70.38	H 8.42	N 2.26	Cu 5.6

Cu(M6R14n)₂ :

IR, cm⁻¹: 1720 s (ν C=O), 1617 s (ν C=N), 1300 w, 1257 s, 1204 m, 1176 s, 1124 w
 (alle ν C-O), 671 w, 643 w, 614 m, 567 m, 507 w

C ₇₄ H ₁₀₈ N ₂ O ₈ Cu ; M = 1217.23	Ber.	C 73.02	H 8.94	N 2.30	Cu 5.22
	Exp.	C 73.18	H 9.28	N 2.24	Cu 4.8

Ni(M6R6)₂ : FD-MS (70 eV): m/z 1018-1020 (M⁺, 100 %); m/z 481 (Monomer, 65 %)
 IR, cm⁻¹: 1715 s (ν C=O), 1617 s (ν C=N), 1300 s, 1246 s, 1206 w, 1191 w, 1176 s,
 1127 m (alle ν C-O), 660 w, 628 w, 554 m, 480 w, 458 m, 428 w

C ₅₈ H ₇₆ N ₂ O ₁₀ Ni ; M = 1019.94	Ber.	C 68.30	H 7.51	N 2.75	Ni 5.73
	Exp.	C 68.72	H 7.63	N 2.72	Ni -/-

Ni(M6R12)₂ : FD-MS (70 eV): m/z 1186-1189 (M⁺, 100 %); m/z 565 (Monomer, 66 %)
 IR, cm⁻¹: 1721 s (ν C=O), 1618 s (ν C=N), 1302 s, 1245 s, 1163 s (alle ν C-O), 642 w,
 627 m, 560 s, 549 m, 507 w, 491 w, 457 s, 419 w

C ₇₀ H ₁₀₀ N ₂ O ₁₀ Ni ; M = 1188.26	Ber.	C 70.76	H 8.48	N 2.36	Ni 4.94
	Exp.	C 70.32	H 8.58	N 2.42	Ni -/-

Er(M6R6)₂Cl₂ aus ErCl₃: FD-MS (70 eV): m/z 1197-1199 (M⁺, 12 %); m/z 1129 (M⁺-2 Cl, 10 %); 481 (Monomer, 100 %)

IR, cm⁻¹: 1720 s (ν C=O), 1642-1609 s (ν C=N), 1257 m, 1166 m, 1120 m (ν C-O), 660 w, 640 m, 598 s, 578 m, 528 w, 466 m

C₅₈H₇₆N₂O₁₀ErCl₂ ; M = 1199.41 Ber. C 58.08 H 6.39 N 2.34 Er 13.95

C₅₈H₇₆N₂O₁₀ErCl ; M = 1163.96 Ber. C 59.85 H 6.58 N 2.41 Er 14.37

C₈₇H₁₁₆N₃O₁₅ErCl₂(H₂O)₄ ; M = 1754.12 Ber. C 59.57 H 7.13 N 2.40 Er 9.54

Exp. C 59.50 H 7.05 N 2.33 Er 9.7

Dy(M6R12)₃ aus Dy(NO₃)₃:

ESI-MS (90 V): m/z 1152 (? , 100 %); m/z 566 (Monomer, 40 %)

IR, cm⁻¹: 1707 s (ν C=O), 1627 s (ν C=N), 1299 s, 1251 s, 1201 m, 1178 w, 1164 m, 1136 m, 1116 w (alle ν C-O), 643 m, 580 m, 535 m, 510 w, 468 w, 450 w

C₁₀₅H₁₅₀N₃O₁₅Dy ; M = 1858.87 Ber. C 67.85 H 8.16 N 2.26

Exp. C 66.75 H 8.24 N 2.27

3.2.4 Synthese und Charakterisierung der komplexierten Polymere

Bei der Synthese der Polymerkomplexe besteht das Hauptproblem darin, einen hohen Besetzungsgrad der Koordinationsstellen im Polymer durch die Metallionen zu erreichen. Dazu ist die Wahl des Lösungsmittels der Reaktion von entscheidender Bedeutung. Diverse Tests haben ergeben, dass 1,4-Dioxan von allen gängigen Lösungsmitteln dazu am geeignetsten ist. Abbildung 3.2.3 zeigt die Synthese der Polymere sowie deren Komplexierung.

0.5 mmol Polymer werden in etwa 50 ml 1,4-Dioxan suspendiert bzw. gelöst. Zu dieser Lösung werden etwa 1 ml Triethylamin hinzugegeben. 0.3 mmol des entsprechenden Metallsalzes werden in der minimal notwendigen Menge 1,4-Dioxan gelöst (maximal 50 ml). Diese Lösung wird langsam (innerhalb etwa 30 min) zu der Polymerlösung getropft, die gerührt und auf ca. 80 °C erhitzt wird. Nach dem Ende des Zutropfens verbleibt das Gemisch mindestens 4 h bei dieser Temperatur. Es sollte zu einem Farbumschlag kommen.

Anschließend wird die Reaktionsmischung unter reduziertem Druck bei ca. 50 °C eingengt (auf ca. 10 - 15 ml). Die abgekühlte Reaktionsmischung wird langsam und unter ständigem Rühren in etwa 200 ml getrocknetes Methanol geschüttet. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig erwärmten Methanol gewaschen. Je nach optischer Reinheit wird erneut in wenig Methanol erhitzt, abgekühlt

und wieder filtriert. Im Falle der Seltenerd-Komplexe entsteht ein feines bräunlich-gelbes Pulver, aus der Synthese mit Kupfersalzen resultieren braune dünne Blättchen. Die verwendeten Ansätze sowie die erzielten Ausbeuten sind in Tabelle 3.12 aufgelistet.

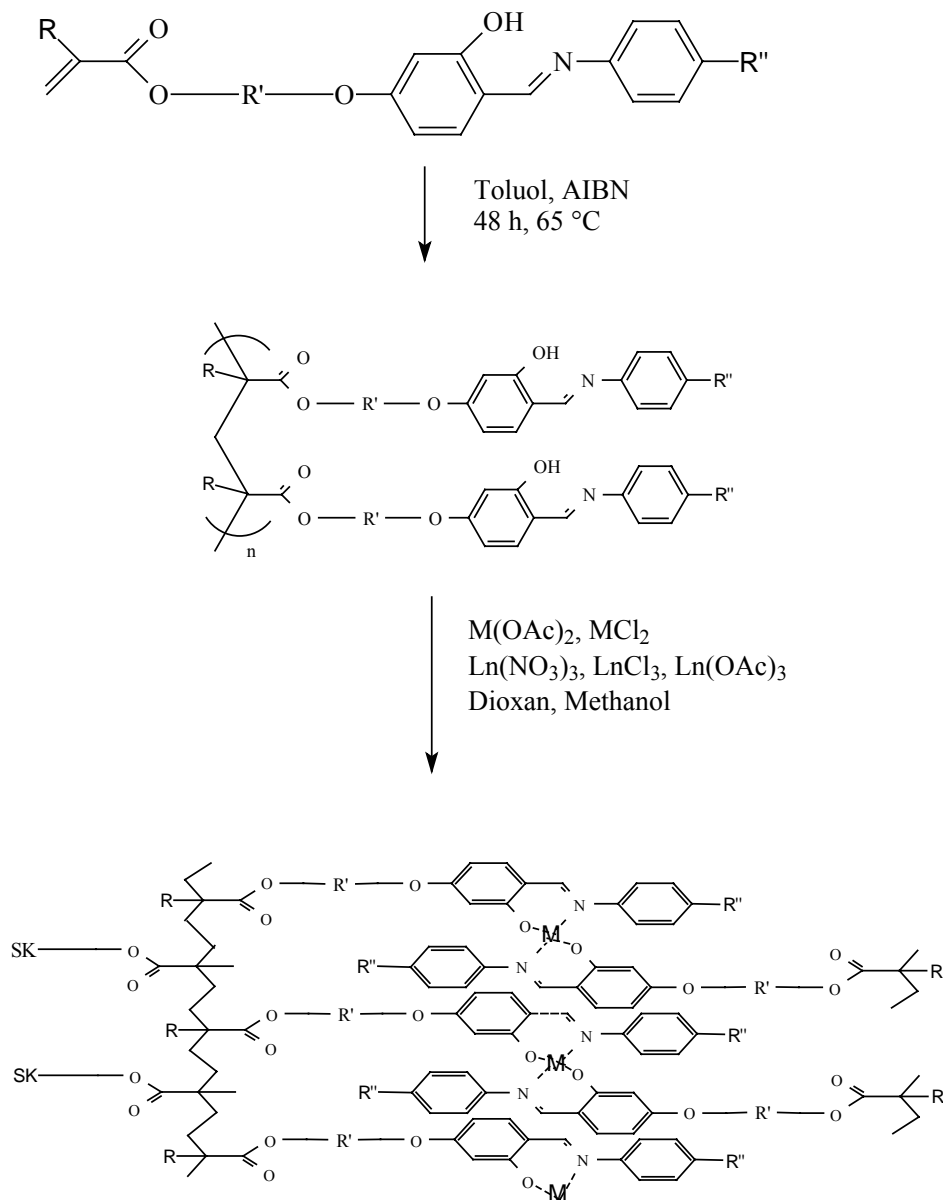


Abbildung 3.2.3: Synthese der Polymere und deren Metallkomplexe

Metallopolymer	synthetisiert aus	Ausbeute (mg)	Ausbeute (mmol)	Ausbeute (%)
CuPM6R8-OAc	Cu(OAc) ₂	256	0.24	94
CuPM6R8-Cl	CuCl ₂	224	0.21	83
CuPM6R10-OAc	Cu(OAc) ₂	299	0.26	87
CuPM6R10-Cl	CuCl ₂	314	0.28	92
CuPM6R12-Cl	CuCl ₂	261	0.22	87
CuPM6R14-OAc	Cu(OAc) ₂	284	0.23	93
CuPM6R14-Cl	CuCl ₂	275	0.23	90
NiPM6R6-Cl	NiCl ₂	383	0.38	114
NiPM6R6-OAc	Ni(OAc) ₂	367	0.36	108
NiPM6R8-Cl	NiCl ₂	331	0.31	102
NiPM6R10-Cl	NiCl ₂	301	0.27	106
NiPM6R12-OAc	Ni(OAc) ₂	284	0.24	95
NiPM6R12-Cl _a	NiCl ₂	254	0.21	86
NiPM6R12-Cl _b	NiCl ₂	298	0.25	101
NiPM6R14	NiCl ₂	283	0.23	93
VOPM6R8	VO(acac) ₂	176	0.16	65
VOPM6R14	VOSO ₄	212	0.17	69
MnPM6R6	Mn(OAc) ₂	446	0.44	88
GdPM6R8-NO ₃	Gd(NO ₃) ₃ 2:1	314	0.24	97
GdPM6R8-OAc	Gd(OAc) ₃ 2:1	278	0.21	86
GdPM6R14	Gd(OAc) ₃ 2:1	332	0.23	93
EuPM6R8	Eu(NO ₃) ₃ 3:1	442	0.34	68
EuPA6R8	Eu(NO ₃) ₃ 3:1	388	0.30	61
DyPM6R6	Dy(NO ₃) ₃ 2:1	248	0.20	79
DyPM6R10	Dy(NO ₃) ₃ 2:1	256	0.19	75
DyPM6R12-N ₂	Dy(NO ₃) ₃ 2:1	178	0.12	99
DyPM6R12-N ₃	Dy(NO ₃) ₃ 3:1	152	0.08	80
DyPM6R12-I ₂	DyI ₃ 2:1	169	0.11	75
DyPM6R12-I ₃	DyI ₃ 3:1	134	0.06	73
DyPM6R12-DOS	Dy(DOS) ₃ 3:1	104	0.04	48
TbPA6R8	Tb(NO ₃) ₃ 3:1	398	0.31	62
TbPM6R8	Tb(NO ₃) ₃ 3:1	426	0.33	65
ErPM6R12-Cl	ErCl ₃ 2:1	258	0.19	75
ErPM6R12-NO ₃	Er(NO ₃) ₃ 2:1	274	0.19	77

Tabelle 3.12: Ausbeuten der Metallopolymersynthesen

Die in Bezug auf die zugrundeliegende Summenformel $M(\text{Polymerseitenkette})_2$ erhaltenen Ausbeuten der Nickel-Polymere von über 100 % werden in Kap. 4.6 näher diskutiert.

Einige der Seltenerd-Verbindungen wurden auch direkt aus Dioxan ausgefällt und abfiltriert. Hierbei entstanden gröbere braune Brocken, die laut Elementaranalyse im Schnitt einen im Vergleich zur Theorie wie auch im Vergleich zur Alternativmethode deutlich erhöhten Metallgehalt besitzen. Vermutlich wird bei der Fällung aus Dioxan vermehrt Eduktsalz in den Taschen der Polymerstruktur mitausgefällt. Bei Verwendung von Methanol als Fällungsmittel scheint deutlich weniger Ausgangssalz mitgefällt zu werden, allerdings ist auch das reine Polymer in Methanol unlöslich, so dass nichtumgesetzter Ligand mit ausfallen sollte.

CuPM6R8 : $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}$; $M = (1080.91)_n$

(aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$) IR, cm^{-1} : 1734 s (v C=O), 1618 s (v C=N), 1300 s, 1254 w, 1177 s, 1128 m (alle v C-O), 660 w, 644 w, 613 m, 564 m, 539 s, 502 m, 468 m, 412 m

(aus CuCl_2) IR, cm^{-1} : 1736 s (v C=O), 1616 s (v C=N), 1299 s, 1176 s, 1126 m (alle v C-O), 662 w, 642 w, 614 w, 566 m, 540 s, 502 w, 466 w, 416 w

	Ber.	C 68.89	H 7.83	N 2.59
synthetisiert aus CuCl_2	Exp.	C 65.63	H 7.26	N 1.67

CuPM6R10 :

(aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$) IR, cm^{-1} : 1734 s (v C=O), 1615 s (v C=N), 1302 s, 1246 s, 1186 s, 1146 w, 1120 s (alle v C-O), 659 m, 642 w, 612 m, 563 m, 538 s, 502 m, 467 m, 402 m

(aus CuCl_2) IR, cm^{-1} : 1733 s (v C=O), 1613 s (v C=N), 1301 m, 1244 s, 1187 s, 1145 w, 1122 m (alle v C-O), 660 m, 642 w, 613 m, 563 m, 539 s, 503 m, 466 m, 412 m

$\text{C}_{66}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}$; $M = (1137.01)_n$	Ber.	C 69.72	H 8.16	N 2.46
synthetisiert aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$	Exp.	C 68.70	H 7.97	N 2.44
synthetisiert aus CuCl_2	Exp.	C 68.29	H 7.91	N 2.38

CuPM6R12 :

(aus CuCl_2) IR, cm^{-1} : 1734 s (v C=O), 1615 s (v C=N), 1301 m, 1246 s, 1182 s, 1145 w, 1121 m (alle v C-O), 659 m, 642 w, 613 m, 563 s, 538 s, 504 w, 465 w, 415 m

$\text{C}_{70}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Cu}$; $M = (1193.12)_n$	Ber.	C 70.47	H 8.45	N 2.35
synthetisiert aus CuCl_2	Exp.	C 69.06	H 8.56	N 2.26

CuPM6R14 :

(aus Cu(OAc)₂) IR, cm⁻¹: 1727 s (v C=O), 1609 s (v C=N), 1309 s, 1173 m, 1154 w, 1120 w (alle v C-O), 660 m, 614 m, 567 s, 536 m, 506 w, 462 w

(aus CuCl₂) IR, cm⁻¹: 1733 s (v C=O), 1613 s (v C=N), 1311 s, 1239 m, 1185 m, 1152 w, 1122 m (alle v C-O), 660 m, 613 m, 566 m, 534 s, 502 m, 464 s, 403 m

C ₇₄ H ₁₀₈ N ₂ O ₈ Cu ; M = (1217.23) _n	Ber.	C 73.02	H 8.94	N 2.30
synthetisiert aus Cu(OAc) ₂	Exp.	C 71.71	H 8.85	N 2.14
synthetisiert aus CuCl ₂	Exp.	C 67.80	H 9.41	N 3.63

NiPM6R6 :

(aus Ni(OAc)₂) IR, cm⁻¹: 1732 s (v C=O), 1617 s (v C=N), 1298 m, 1243 s, 1180 s, 1144 w, 1118 m (alle v C-O), 659 m, 616 m, 559 w, 535 s, 502 w, 460 w, 415 w, 402 m

(aus NiCl₂) IR, cm⁻¹: 1736 s (v C=O), 1620 s (v C=N), 1300 m, 1242 s, 1177 s, 1117 m (alle v C-O), 659 m, 642 w, 614 w, 559 w, 536 m, 458 m, 419 m, 402 m

C ₅₈ H ₇₆ N ₂ O ₁₀ Ni; M = (1019.94) _n	Ber.	C 68.30	H 7.51	N 2.75
synthetisiert aus NiCl ₂	Exp.	C 59.85	H 7.17	N 2.62
synthetisiert aus Ni(OAc) ₂	Exp.	C 63.96	H 7.40	N 2.66

NiPM6R8 :

(aus NiCl₂) IR, cm⁻¹: 1732 s (v C=O), 1616 s (v C=N), 1297 m, 1243 s, 1179 s, 1144 w, 1117 m (alle v C-O), 659 m, 616 m, 561 w, 536 s, 504 w, 459 m, 412 w, 402 m

C ₆₂ H ₈₄ N ₂ O ₁₀ Ni; M = (1076.05) _n	Ber.	C 69.21	H 7.87	N 2.60
synthetisiert aus NiCl ₂	Exp.	C 65.57	H 7.75	N 2.45

NiPM6R10 :

(aus NiCl₂) IR, cm⁻¹: 1733 s (v C=O), 1617 s (v C=N), 1297 s, 1243 s, 1188 s, 1143 w, 1121 s (alle v C-O), 659 m, 619 m, 561 m, 537 s, 502 w, 465 m, 408 m

C ₆₆ H ₉₂ N ₂ O ₁₀ Ni; M = (1132.15) _n	Ber.	C 70.02	H 8.19	N 2.47
synthetisiert aus NiCl ₂	Exp.	C 61.43	H 7.40	N 2.19

NiPM6R12 :

(aus Ni(OAc)₂) IR, cm⁻¹: 1732 s (v C=O), 1618 s (v C=N), 1299 s, 1243 s, 1180 s, 1146 w, 1119 s (alle v C-O), 659 m, 616 m, 559 m, 536 s, 503 w, 463 m, 410 m

(aus NiCl₂) IR, cm⁻¹: 1734 s (v C=O), 1618 s (v C=N), 1300 s, 1244 s, 1179 s, 1142 w, 1120 s (alle v C-O), 660 w, 616 m, 559 m, 536 s, 460 w, 444 w, 402 s, 328 m, 253 s

C ₇₀ H ₁₀₀ N ₂ O ₁₀ Ni ; M = (1188.26) _n	Ber.	C 70.76	H 8.48	N 2.36
synthetisiert aus NiCl ₂	Exp.	C 68.92	H 8.37	N 2.31
synthetisiert aus NiCl ₂ , 2. Ansatz	Exp.	C 68.46	H 8.47	N 2.23
synthetisiert aus Ni(OAc) ₂	Exp.	C 68.99	H 8.53	N 2.27

NiPM6R14 :

(aus NiCl₂) IR, cm⁻¹: 1730 s (ν C=O), 1625 s (ν C=N), 1316 s, 1176 m, 1121 m (alle ν C-O), 660 m, 614 m, 564 m, 533 m, 502 w, 460 w, 402 m

C ₇₄ H ₁₀₈ N ₂ O ₈ Ni ; M = (1212.37) _n	Ber.	C 73.31	H 8.98	N 2.31
synthetisiert aus NiCl ₂	Exp.	C 69.48	H 8.63	N 2.06

VOPM6R8 :

(aus VO(acac)₂) IR, cm⁻¹: 1736 w (ν C=O), 1614 w (ν C=N), 1303 m, 1170 w, 1124 w (jeweils ν C-O), 663 w, 638 w, 567 w

C ₆₂ H ₈₄ N ₂ O ₁₁ V ; M = (1084.30) _n	Ber.	C 68.68	H 7.81	N 2.58	V 4.7
synthetisiert aus VO(acac) ₂	Exp.	C 55.75	H 6.74	N 0.60	V 1.1

VOPM6R14 :

(aus VOSO₄) IR, cm⁻¹: 1735 s (ν C=O), 1636 s (ν C=N), 1298 s, 1228 m, 1192 m, 1168 m, 1136 m, 1116 m (jeweils ν C-O), 636 s, 560 m, 528 m, 460 m, 412 w

C ₇₄ H ₁₀₈ N ₂ O ₉ V ; M = (1220.62) _n	Ber.	C 72.82	H 8.92	N 2.30	V 4.2
synthetisiert aus VOSO ₄	Exp.	C 68.80	H 8.38	N 1.83	V 3.0

MnPM6R6:

C ₅₈ H ₇₆ N ₂ O ₁₀ Mn ; M = (1016.19) _n	Ber.	C 68.82	H 7.54	N 2.76
synthetisiert aus Mn(OAc) ₂	Exp.	C 69.35	H 7.75	N 2.48

Die Synthese der Vanadiumpolymere führte nicht zu den gewünschten Produkten. Während VOPM6R14n in Form grüner Blättchen aus der methanolischen Reaktionslösung ausfiel, handelt es sich bei VOPM6R8 um ein schwarzes kaugummiartiges Material, das direkt aus der Dioxanlösung gewonnen wurde. Die analytischen Daten lassen keine eindeutige Interpretation zu. Beide Proben zeigen im DSC-Experiment keinen Phasenübergang. VOPM6R14n zersetzt sich oberhalb 220 °C. Es lassen sich keine für polarisationsmikroskopische Untersuchungen geeignete Filme präparieren. Beide Proben verhalten sich paramagnetisch.

Der Versuch, gut charakterisierbare manganhaltige Schiff-Base-Metallopolymere zu synthetisieren, muss ebenfalls als gescheitert betrachtet werden. Ähnlich wie im Falle vieler Seltenerd-Polymere (s. Kap. 4.7) erhält man bei der Komplexierung in Dioxan ein nicht filtrierbares Kolloid. Durch Lösungsmitteltausch mit Methanol lässt sich zwar in Form von graugrünen, elektrostatisch aufgeladenen Blättchen ein Produkt gewinnen, dessen analytische Daten allerdings viele Fragen offen lassen. Das magnetische Moment von MnPM6R6 bei Raumtemperatur (3.48 μ_B) zeugt von einem viel zu niedrigem Metallgehalt (Sollwert Mn(II): 5.92 μ_B; Sollwert Mn(III): 4.90 μ_B). Selbst bei Annahme

von 3 Seitenketten pro Metallzentrum ist dieser Wert noch zu niedrig. Flüssigkristalline Eigenschaften konnten nicht beobachtet werden.

Bei den synthetisierten Seltenerd-Metallopolymere ist die Analytik nochmals erschwert, da sich die Metallionen nicht ausschließlich durch die Seitenketten-Schiff-Base-Liganden absättigen lassen. Es existieren noch freie Koordinationsstellen, die wahrscheinlich durch die Anionen der Ausgangssalze abgedeckt werden. Denkbar wäre allerdings auch eine Koordination durch das vorhandene Kristallwasser. Fraglich ist bei diesen zusätzlichen Liganden allerdings nicht nur deren Art, sondern auch deren Anzahl. Ebenso fraglich ist auch die Anzahl der koordinierten Seitenketten. Die berechneten Werte der Elementverteilung beruhen in der Regel auf der Annahme von zwei koordinierten Seitenketten und zwei weiteren koordinierten Anionen wie Acetat, Nitrat oder Chlorid. Im Falle der Terbium- und Europium- sowie einiger Dysprosium-Polymere wurde ein Ansatz von drei Seitenketten pro Metallzentrum gewählt, alle anderen Metallopolymere wurden mit einem Verhältnis Seitenketten / Metallzentren von 2 zu 1 synthetisiert.

Die Metallopolymere wurden neben den beschriebenen keinen weiteren Reinigungsmethoden unterzogen.

GdPM6R8 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1733 s (ν C=O), 1645-1610 s (ν C=N), 1308 m, 1250 w, 1219 m, 1170 w, 1119 m (jeweils ν C-O), 666 w, 637 s, 584 m, 531 w, 463 m

C ₆₂ H ₈₅ N ₄ O ₁₆ Gd ; (M = 1299.62) _n	Ber.	C 57.30	H 6.59	N 4.31
synthetisiert aus Gd(NO ₃) ₃	Exp.	C 46.12	H 5.14	N 1.17

GdPM6R8 · 2 OAc :

IR, cm⁻¹: 1733 s (ν C=O), 1634-1618 s (ν C=N), 1295 m, 1249 m, 1217 w, 1191 m, 1176 w, 1117 m (jeweils ν C-O), 669 w, 636 m, 583 s, 533 w, 463 w, 420 w

C ₆₆ H ₉₁ N ₂ O ₁₄ Gd ; (M = 1293.70) _n	Ber.	C 61.28	H 7.09	N 2.17
synthetisiert aus Gd(OAc) ₃	Exp.	C 60.47	H 7.02	N 2.53

GdPM6R14 · 2 OAc :

IR, cm⁻¹: 1733 s (ν C=O), 1632-1603 s (ν C=N), 1302 m, 1217 s, 1176 w, 1113 w (jeweils ν C-O), 667 w, 638 m, 582 m, 526 w, 464 w, 414 w

C ₇₈ H ₁₁₅ N ₂ O ₁₂ Gd ; (M = 1430.03) _n	Ber.	C 65.51	H 8.11	N 1.96
synthetisiert aus Gd(OAc) ₃	Exp.	C 50.29	H 5.77	N 0.79

EuPM6R8 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1736 s (v C=O), 1638 s (v C=N), 1302 m, 1256 m, 1212 m, 1176 w, 1130 w
(jeweils v C-O), 666 w, 640 m, 597 m, 558 w, 527 w, 462 w, 420 w

C ₆₂ H ₈₅ N ₄ O ₁₆ Eu ; (M = 1294.33) _n	Ber.	C 57.53	H 6.62	N 4.33
synthetisiert aus Eu(NO ₃) ₃	Exp.	C 57.53	H 6.79	N 4.53

EuPA6R8 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1738 s (v C=O), 1634 s (v C=N), 1302 m, 1256 m, 1208 m, 1176 w, 1118 w
(jeweils v C-O), 666 w, 640 m, 597 m, 558 w, 526 w, 462 w, 418 w

C ₆₀ H ₈₁ N ₄ O ₁₆ Eu ; (M = 1266.28) _n	Ber.	C 56.91	H 6.45	N 4.42
synthetisiert aus Eu(NO ₃) ₃	Exp.	C 57.13	H 6.62	N 4.68

DyPM6R6 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1727 s (v C=O), 1609 s (v C=N), 1306 m, 1253 m, 1214 w, 1173 w, 1118 w
(jeweils v C-O), 669 w, 638 m, 589 m, 533 w, 465 w

C ₅₈ H ₇₇ N ₄ O ₁₆ Dy ; (M = 1248.77) _n	Ber.	C 55.79	H 6.22	N 4.49
synthetisiert aus Dy(NO ₃) ₃	Exp.	C 51.44	H 5.69	N 1.11

DyPM6R10 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1728 s (v C=O), 1634-1618 s (v C=N), 1294 m, 1253 m, 1216 w, 1180 m,
1120 m (jeweils v C-O), 669 w, 637 w, 599 w, 584 w, 533 m, 465 w

C ₆₆ H ₉₂ N ₄ O ₁₆ Dy ; (M = 1359.97) _n	Ber.	C 58.29	H 6.82	N 4.12
synthetisiert aus Dy(NO ₃) ₃	Exp.	C 59.63	H 7.00	N 2.74

DyPM6R12 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1734 s (v C=O), 1636-1619 s (v C=N), 1295 m, 1255 m, 1210 w, 1180 m,
1119 m (jeweils v C-O), 664 w, 637 w, 599 m, 560 w, 533 m, 462 w

C ₇₀ H ₁₀₁ N ₄ O ₁₆ Dy ; (M = 1417.09) _n	Ber.	C 59.33	H 7.18	N 3.95
synthetisiert aus Dy(NO ₃) ₃ 2:1	Exp.	C 59.39	H 7.33	N 3.52

DyPM6R12 · 2 NO₃ :

IR, cm⁻¹: 1736 m (v C=O), 1636-1616 s (v C=N), 1297 m, 1255 m, 1212 w, 1178 m,
1119 m (jeweils v C-O), 668 m, 638 w, 599 m, 561 w, 527 m, 463 m, 418 w

C ₁₀₅ H ₁₅₂ N ₅ O ₂₁ Dy ; (M = 1982.88) _n	Ber.	C 63.60	H 7.73	N 3.53
synthetisiert aus Dy(NO ₃) ₃ 3:1	Exp.	C 61.97	H 7.68	N 3.93

DyPM6R12 · 2 I :

IR, cm^{-1} : 1734 s (v C=O), 1635-1618 s (v C=N), 1298 m, 1256 m, 1213 w, 1180 m, 1120 m (jeweils v C-O), 667 w, 636 w, 597 w, 568 w, 532 m, 462 w, 420 w

$\text{C}_{70}\text{H}_{101}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{I}_2\text{Dy}$; ($M = 1546.89$)_n Ber. C 54.35 H 6.58 N 1.81

synthetisiert aus DyI_3 2:1 Exp. C 53.32 H 6.63 N 1.49

DyPM6R12 · 2 I :

IR, cm^{-1} : 1728 s (v C=O), 1637-1618 s (v C=N), 1298 m, 1255 m, 1216 w, 1180 m, 1120 m (jeweils v C-O), 668 w, 637 w, 598 m, 564 w, 533 m, 462 w, 422 w

$\text{C}_{105}\text{H}_{152}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{I}_2\text{Dy}$; ($M = 2112.68$)_n Ber. C 59.69 H 7.25 N 1.99

synthetisiert aus DyI_3 3:1 Exp. C 57.55 H 7.63 N 1.58

DyPM6R12 · 2 Dodecylsulfat :

IR, cm^{-1} : 1727 s (v C=O), 1629 s (v C=N), 1290 m, 1254 m, 1224 w, 1190 m, 1116 m (jeweils v C-O), 658 w, 636 m, 602 w, 564 w, 535 m, 463 w

$\text{C}_{129}\text{H}_{202}\text{N}_3\text{O}_{23}\text{S}_2\text{Dy}$; ($M = 2389.65$)_n Ber. C 64.84 H 8.52 N 1.76

synthetisiert aus $\text{Dy}(\text{DOS})$ 3:1 Exp. C 59.42 H 7.32 N 1.38

TbPM6R8 · 2 NO₃ :

$\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Tb}$; ($M = 1301.30$)_n Ber. C 57.23 H 6.58 N 4.31

synthetisiert aus $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ Exp. C 57.38 H 6.69 N 4.53

TbPA6R8 · 2 NO₃ :

IR, cm^{-1} : 1736 s (v C=O), 1634 s (v C=N), 1296 m, 1254 m, 1210 m, 1176 w, 1120 w (jeweils v C-O), 658 w, 640 m, 599 m, 560 w, 527 w, 460 w, 422 w

$\text{C}_{60}\text{H}_{81}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Tb}$; ($M = 1273.25$)_n Ber. C 56.60 H 6.41 N 4.40

synthetisiert aus $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ Exp. C 57.17 H 6.52 N 4.61

ErPM6R12 · 2 NO₃ :

IR, cm^{-1} : 1735 s (v C=O), 1616 s (v C=N), 1299 m, 1248 w, 1217 s, 1118 s (jeweils v C-O), 668 w, 636 s, 585 m, 531 m, 461 w, 410 w

$\text{C}_{70}\text{H}_{101}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Er}$; ($M = 1421.85$)_n Ber. C 59.13 H 7.16 N 3.94

synthetisiert aus $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ Exp. C 54.67 H 6.24 N 1.15

ErPM6R12 · 2 Cl :

IR, cm^{-1} : 1734 s (v C=O), 1617 s (v C=N), 1299 m, 1249 m, 1219 w, 1189 m, 1118 m (jeweils v C-O), 660 w, 637 m, 585 m, 532 w, 460 w

$\text{C}_{70}\text{H}_{101}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{ErCl}_2$; ($M = 1368.75$)_n Ber. C 61.43 H 7.44 N 2.05

synthetisiert aus ErCl_3 Exp. C 55.79 H 6.59 N 1.16

3.3 Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen der Verbindungen $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ und $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Fuess im Fachbereich Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Die Reflexsammlungen wurden mittels Röntgendiffraktometrie an einem Vierkreisdiffraktometer (Nonius CAD 4) vorgenommen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit MoK_α -Strahlung (0.71093 Å). Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm STOE XRED 96, zur Strukturlösung und Auswertung der Daten wurden die Programme SHELXS-86 [She86] und SHELXS-93 [She93] der Firma Stoe angewendet.

Der Formfaktor von Cu(O) wurde den „International Tables“ [Int74] entnommen, als Formfaktoren aller anderen Atomsorten wurden programmintern gespeicherte Werte verwendet. Die Parameter aller Nicht-Wasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden unter Verwendung idealisierter C–H-Bindungslängen geometrisch positioniert.

3.4 EXAFS-Untersuchungen

Alle beschriebenen Röntgenabsorptionsspektren wurden am Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) in Hamburg aufgenommen. Gemessen wurde am Messstand E4 (EXAFS II). Mit dem hier verwendeten Set-Up ist der Energiebereich zwischen 2.7 - 11 keV zugänglich. Der Strahl besitzt an der Probe eine Flächenausdehnung von ca. 1 x 6 mm. Als Monochromatoren dienen zwei Silizium(111)-Einkristalle. Zur Feinjustierung des Strahls sind mehrere Blenden und Spiegel vorhanden, die durch Schrittmotoren vom PC aus gesteuert werden können. Gemessen wurde im Transmissionsmodus. Eine Ionisationskammer vor der Probe bestimmt die Intensität des einfallenden Strahls. Durch Vergleich mit der Intensität nach der Probe, gemessen in einer zweiten Ionisationskammer, wird die Absorption durch die Probe bestimmt. Zur Energiekalibrierung wurde mittels einer dritten Ionisationskammer die Absorption einer Referenzprobe gemessen. Als Referenz dienten Metallfolien mit bekannter Lage der Absorptionskante, vorzugsweise von dem gleichen Metall, dessen Absorption durch die Probe bestimmt werden sollte.

Als Füllgase der Ionisationskammern hat sich folgende Kombination am besten bewährt: I_0 : 350 Torr Stickstoff, I_1 , I_2 : 350 Torr Stickstoff, 350 Torr Argon.

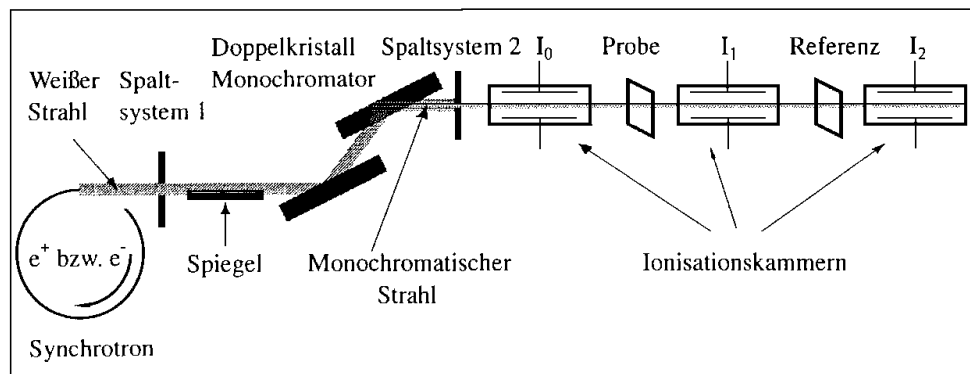


Abbildung 3.4.1: Vereinfachter Strahlengang des Messplatzes E4 am HASYLAB

Ein großes Problem stellt die Probenpräparation dar. Idealerweise sollte der Kantenhub zwischen 0.5 - 1.0 liegen. Als Kantenhub bezeichnet man den Unterschied der Absorption vor und nach der Absorptionskante. Bei Kenntnis des spezifischen Absorptionsquerschnittes σ (auch Massenschwächungskoeffizient genannt), der Konzentration des Absorbers in der Probe sowie der Dichte der Probe lässt sich die ideale Probendicke über Gleichung 2.5.1 berechnen. Sie sollte für die kupfer- und nickelhaltigen Proben demnach etwa 0.7 - 1.2 mm, für die lanthanoidhaltigen Proben etwa 0.1 - 0.2 mm betragen. Erste Spektren wurden mit Proben durchgeführt, die zu zylinderförmigen Presslingen mit 2 mm Höhe und 13 mm Durchmesser gepresst wurden. Hieraus resultierten Kantenhübe zwischen 2 und 6, was eine quantitative Interpretation der erhaltenen Spektren beeinträchtigen kann, da die Wahrscheinlichkeit einer Mehrfachabsorption in der Probe deutlich erhöht ist. Presslinge einer geeigneten Dicke sind aus mechanischen Gründen nicht möglich, weshalb dazu übergegangen wurde, die Proben mit Polyethylenpulver zu vermischen und dann zu pressen. Diese Methode hat den Nachteil, dass das Probenmaterial (40 - 80 mg pro Pressling, d.h. jeweils 15 - 30 % der Gesamtausbeute) nach dem Messen für andere Untersuchungen nicht mehr zur Verfügung steht. Die resultierenden Kantenhübe betrugen 0.4 - 0.8.

Die Tieftemperaturmessungen im Bereich zwischen 4.2 und 200 K wurden mit einem Durchflusskryostat der Firma Oxford Instruments in Kombination mit einem Temperaturkontroller Oxford ITC502 durchgeführt. Als Messzeit pro Energie wurde gewöhnlich eine Sekunde gewählt. Die Anzahl der Messpunkte betrug zwischen 800 und 1200, so dass die Aufnahme eines Spektrums etwa 20 - 30 min in Anspruch nahm. Idealerweise wurde ein Bereich von ca. 200 cm^{-1} vor der Absorptionskante und etwa 1000 cm^{-1} nach der Absorptionskante gemessen. Dies ist im Falle der EXAFS-Spektren der Lanthanoide nur bedingt möglich, da je nach Metall $650 - 900 \text{ cm}^{-1}$ nach der L_{III} -

Kante die L_{II} -Kante folgt. Im Falle von Kupfer verringert sich an diesem Messplatz die Intensität des einkommenden Strahles mit steigender Energie so stark, dass ab 10.000 eV (bei einigen Messungen auch früher) nur noch Rauschen detektiert werden konnte. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die gemessenen Metallsorten und ihre Kantenlagen.

Metall	K [keV]	L_{III} [keV]	L_{II} [keV]	L_I [keV]
Vanadium	5.4657	0.5134	0.5211	0.6272
Eisen	7.1114	0.7076	0.7207	0.8480
Nickel	8.3324	0.8542	0.8715	1.0103
Kupfer	8.9805	0.9328	0.9526	1.0990
Europium	48.519	6.982	7.623	8.057
Gadolinium	50.239	7.243	7.931	8.376
Terbium	51.996	7.515	8.252	8.708
Dysprosium	53.788	7.790	8.581	9.047
Erbium	57.486	8.358	9.265	9.752

Tabelle 3.7: Ausgewählte Metalle und die Lagen ihrer Absorptionskanten [Has98]

Zur Datenreduktion und -analyse wurden zwei verschiedene Softwarepakete verwendet: Zum einen kamen die aus dem Softwarelabor der University of Washington in Seattle stammenden Programme AUTOBK und FEFFIT zum Einsatz, teilweise in Verbindung mit der am HASYLAB in Hamburg u.a. von T. Kracht entwickelten graphischen Oberfläche SPECTRA (Betriebssystem VAX/Linux). Zum anderen wurde eine Kombination von WinXAS97, Autor T. Ressler, Betriebssystem Windows 95, Windows NT, und FEFF 7.0 und ATOMS 2.46, die ebenfalls von der University of Washington in Seattle stammen, benutzt.

3.5 Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode

Die temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden nach der in Kapitel 2.1.8 beschriebenen Faradaymethode bestimmt. Im Temperaturbereich 4.2 – 310 K wurde eine Cahn D200-Mikrowaage mit einer maximalen Genauigkeit von 0.1 μg als zentrale Wägeeinheit verwendet. Die Kühlung erfolgte mit flüssigem Helium in einem Helium-Verdampferkryostaten (Leybold VNK 3-300). Zur Temperaturregelung diente ein Temperatur-Controller LTC 60 der Firma Leybold, die Temperaturmessung erfolgte bei tiefen Temperaturen mit Hilfe eines Kohle-Glas-

Widerstandes und oberhalb 60 K mit einer Si-Diode (Lake-Shore DT 470-SR-11). Die maximale Stromstärke des Netzgerätes (Bruker BMN 200/60) beträgt 60 A. Bei dieser Stromstärke beträgt die magnetische Feldstärke zwischen den Polschuhen des Magneten (Bruker BE20va) ca. 1.5 Tesla. Die Messapparatur ist in [Wer94] näher beschrieben.

Für den Temperaturbereich 290 – 500 K wurde eine ähnliche Waage, Typ CAHN-RG mit einer maximalen Genauigkeit von 1 µg eingesetzt. Die Temperaturregelung erfolgte in diesem Fall über das Einstellen eines bestimmten Heizstromes, die Temperatur wurde mit Hilfe eines Ni-Cr-Ni-Thermoelementes gemessen. Bedingt durch die asymmetrische Anordnung der Kühlung und dem resultierenden Temperaturgradienten im Probenraum ist die absolute Genauigkeit der Temperaturbestimmung nicht besser als ± 3 K. Das Netzgerät (Bruker BMN 200/40) produziert eine maximale Stromstärke von 40 A, bei der die magnetische Feldstärke zwischen den Polschuhen des Magneten ca. 1.2 Tesla beträgt. Abbildung 3.5.1 zeigt ein Schema der Messapparatur.

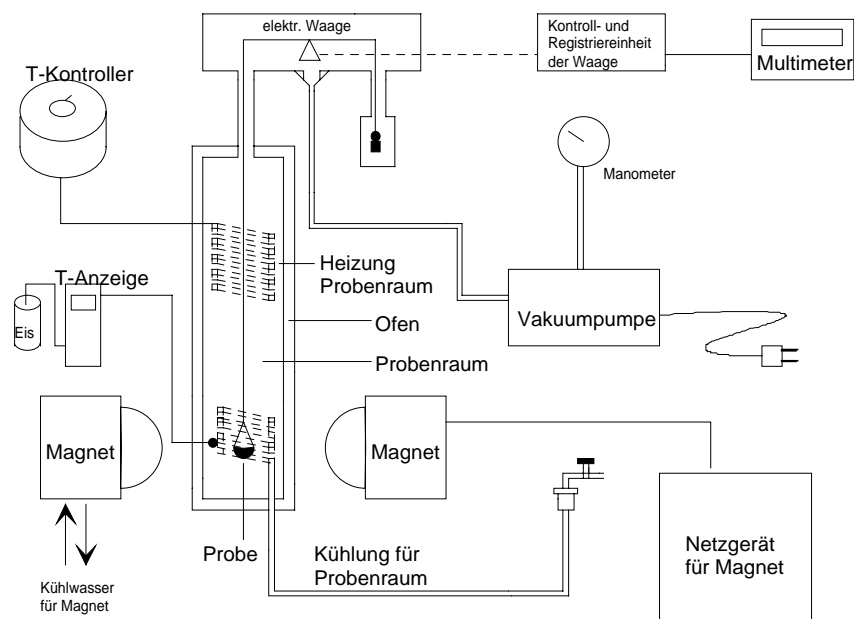


Abbildung 3.5.1: Schema der Hochtemperatur-Faraday-Anlage

Das Produkt aus Feldstärke H und Feldgradient dH/dz wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrfach bestimmt. Als Eichsubstanz für diese Eichmessungen diente der häufig in der Literatur beschriebene Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Die diamagnetische Suszeptibilität des Quarzschälchens wird als temperaturunabhängig angenommen und wurde als Gewichtsänderung Δm_{sch} vor jeder Messung neu bestimmt.

Es wurden jeweils zwischen 5 und 30 mg an pulverisierter Probe eingewogen. Die Tieftemperaturmessungen erfolgten im Vakuum mit einem Restdruck von etwa 5 mbar Helium. Die Probe wurde bis auf 4.2 K abgekühlt. Während des Aufheizens wurden

jeweils etwa 60 Messwerte aufgenommen. Die Gewichtsänderung Δm_{exp} ergibt sich aus der Differenz der Probengewichte bei angelegtem Magnetfeld und ohne Magnetfeld. Der Wert ohne Magnetfeld wurde dabei stets durch Mittelung der Messwerte vor und nach dem Anlegen des Magnetfeldes bestimmt.

Die experimentelle molare magnetische Suszeptibilität ergibt sich nach Umformung von Gl. 2.1.31 unter Verwendung von $\Delta m_{\text{Probe}} = \Delta m_{\text{exp}} - \Delta m_{\text{sch}}$ und $\chi_{\text{mol}} = \chi_g \cdot M$ zu:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{(\Delta m_{\text{exp}} - \Delta m_{\text{sch}}) \cdot g \cdot M}{m \cdot (H \cdot dH / dz)} \quad (3.5.1)$$

m ist hierbei die Probenmasse und g die Erdbeschleunigung. Zur Ermittlung der paramagnetischen molaren Suszeptibilität muss dieser Wert noch korrigiert werden:

$$\chi_{\text{para,mol}} = \chi_{\text{mol}} - \chi_{\text{dia}} - \text{TIP} \quad (3.5.2)$$

Der Korrekturwert χ_{dia} erfaßt dabei den stets vorhandenen diamagnetischen Beitrag der abgeschlossenen Elektronenschalen der untersuchten Verbindungen. Dieser temperaturunabhängige Term wurde nach der Pascal'schen Inkrementenmethode [Kah93] berechnet. TIP steht für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Metallionen. Dieser ionenabhängige Beitrag zur gemessenen Suszeptibilität ist quantenmechanisch begründbar und wurde erstmals von van Vleck postuliert [Vle32]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde weitestgehend auf eine Anpassung dieses Parameters verzichtet und auf Standardwerte zurückgegriffen. So wurde Cu(II) ein Wert von $60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$, Ni(II) ein Wert von $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ und Fe(III) ein Wert von $400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ zugewiesen.

Die Austauschparameter wurden aus der Anpassung des theoretischen $\chi_{\text{ber}}(T)$ -Verlaufs an die experimentellen Daten $\chi_{\text{exp}}(T)$ berechnet. Der theoretische Verlauf ergibt sich bei allen dinuklearen Verbindungen aus dem isotropen Heisenberg-Ansatz. Mit Hilfe des Vektorkopplungsmodells wurden die relativen Lagen der Spinzustände ermittelt (Kapitel 2.1.9) und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität nach der van Vleck'schen Gleichung (2.1.11) berechnet.

Im Falle der kettenförmig vorliegenden Spinsysteme wurde auf analytische Näherungsformeln (Gl. 2.1.25) oder noch zu erläuternde numerische Methoden zurückgegriffen.

Generell ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität eines Systems mit n Spins nach Gleichung 3.5.3:

$$\chi_{\text{ber}} = (1 - x) \cdot \chi_{\text{theo}} + n \cdot x \cdot \chi_{\text{para}} + n \cdot \text{TIP} \quad (3.5.3)$$

Dieser Gleichung liegt zugrunde, dass nahezu alle Proben Spuren von paramagnetischen Stoffen beinhalten, die sich folglich nicht wie der Rest der Probe verhalten. Der Suszeptibilitätsanteil dieser mit einem Molanteil x vorliegenden monomeren Verunreinigung χ_{para} wurde durch einen Curie- oder Curie-Weiss-Term erfasst. Es wurde dabei näherungsweise angenommen, dass ein n -kerniges Molekül mit der Molmasse M in n paramagnetische Moleküle mit der Molmasse M/n zerfallen ist.

Die Mehrzahl der Messungen wurde mit einem modifizierbaren FORTRAN-Programm ausgewertet. Kernstück der für jedes Spinsystem eigens entwickelten Programme ist die im CERN-Computer-Zentrum in Grenoble entwickelte FORTRAN-Subroutine MINUIT. In diesem Unterprogramm wird eine Abfolge verschiedener Minimierungsroutinen (Monte-Carlo-Such-Methode, Simplex-Minimierung, Migrad-Verfahren) hintereinander durchlaufen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Fitprogrammen besteht bei diesem Parameteroptimierungsverfahren die Möglichkeit, für die zu variierenden Parameter physikalisch sinnvolle Grenzwerte einzugeben, innerhalb derer das lokale Minimum der Fehlersuche ermittelt werden soll. Als Anpassungskriterium dient der minimale Wert einer Fehlerfunktion R , die sich nach Gleichung 3.5.4 berechnet.

$$R = \sum_i \frac{|\chi(i)_{\text{exp}} - \chi(i)_{\text{ber}}|}{\chi(i)_{\text{exp}}} \cdot T(i) \quad (3.5.4)$$

Variiert wurden im allgemeinen die Austauschkopplungskonstante J , der g -Faktor, der Molanteil der paramagnetischen Verunreinigung sowie in Einzelfällen der temperaturunabhängige Paramagnetismus, eine Interclusterwechselwirkung in Form einer Weiss'schen Konstanten θ_C , eine Weiss'sche Konstante der Verunreinigung θ_V , sowie die Nullfeldaufspaltung D .

3.6 AC-Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen

Für AC-Suszeptibilitätsmessungen stand ein kommerzielles Suszeptometer der Firma Lake Shore, AC 7225, zur Verfügung. Die Messungen der dynamischen Suszeptibilität wurden im allgemeinen im Temperaturbereich zwischen 4.2 und 40 K durchgeführt, in Einzelfällen wurden auch Messungen bis Raumtemperatur bzw. zwischen 1.6 und 4.2 K vorgenommen. Das Suszeptometer erlaubt außerdem Magnetisierungsmessungen bis 5.5 Tesla. Diese Messungen ermöglichen neben der Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_S im Falle von Ferromagneten auch die Bestimmung der Remanenzmagnetisierung M_R sowie der Koerzitivität H_C . M_R erhält man, in dem bei

tiefsten Temperaturen ein starkes Magnetfeld angelegt, wieder ausgeschaltet und die Restmagnetisierung gemessen wird. Durch kontinuierliche Erhöhung der Temperatur ist so die Temperaturabhängigkeit der Remanenz zugänglich.

Je nach Materialdicke werden etwa 40 bis 150 mg Probensubstanz in einen Teflonzylinder gefüllt, welcher anschließend an den Probenstab befestigt wird.

3.7 Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen

Zur Charakterisierung der flüssigkristallinen Phasen standen 3 Methoden zur Verfügung, die größtenteils kombiniert zur Anwendung kamen.

Die Phasenübergangstemperaturen wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter (Perkin Elmer DSC-2C) bei einer theoretischen Genauigkeit von ± 0.1 K ermittelt. Zur Messung wurden jeweils 2-10 mg Probensubstanz in Aluminiumschälchen (Perkin Elmer KIT No. 219-0041) eingewogen. Als Referenz diente ein leeres Schälchen. Üblicherweise wurden 3 - 5 Heiz- und Kühlzyklen bei Heiz- und Kühlraten zwischen 2.5 und 20 °C / min aufgenommen. Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur wurden gewöhnlich die Messungen bei 5 °C / min, zur Bestimmung der Enthalpie und Entropie dagegen die Messungen bei 10 °C / min herangezogen.

Daneben wurde zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen ein Polarisationsmikroskop (Leitz Orthoplan Pol) mit einem Heiztisch (Mettler Hotstation FP82) und einem SVHS Videosystem von Panasonic eingesetzt. Die Proben wurden dazu auf normale Objektträger-Glasplatten aufgetragen und mit einem Deckglas versehen. Mit dem gleichen Instrument wurde bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren auch die Art der flüssigkristallinen Phasen identifiziert.

Zur röntgenographischen Phasencharakterisierung wurden die pulverförmigen Proben in 1.0 mm starke Lindemann-Glaskapillaren gefüllt. Die Messung der Beugungsintensität erfolgte mittels eines horizontalen Zweikreis-Röntgendiffraktometers (STOE STADI 2) unter Verwendung eines linearen positionsempfindlichen Detektors (STOE mini PSD). Als Röntgenstrahlungsquelle diente eine Langfeinfokusröhre (Siemens FK 60-04-12), zur Fokussierung der CuK_α -Strahlung wurde ein gekrümmter Germanium-Monochromator eingesetzt. Für die temperaturabhängigen Messungen stand ein speziell gebauter Ofen in Verbindung mit einem EUROTHERM-Temperaturregler zur Verfügung, so dass im Temperaturbereich zwischen 25 und 250 °C gemessen werden konnte. Eine ausführliche Beschreibung dieses Messplatzes ist in [Fan91] zu finden.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER METALLOPOLYMERE

4.1. Grundlegendes

Um die Eigenschaften von Flüssigkristallen, Polymeren und Metallionen möglichst effektiv zu kombinieren und so zu Produkten mit Potential für interessante technische Anwendungen zu gelangen, sind einige Vorüberlegungen bezüglich der Wahl der Liganden, der Wahl der Metallzentren sowie der Wahl der Klasse der resultierenden Metallopolymere (Abb. 2.4.2) notwendig.

Der Ligand sollte möglichst einfach zu synthetisieren sein, viele Variationsmöglichkeiten besitzen und flüssigkristalline Phasen nahe Raumtemperatur aufweisen. Aromatische Salicylaldimin-Liganden erfüllen diese Voraussetzungen sehr gut.

Um flüssigkristalline Metallopolymere mit kooperativen magnetischen Eigenschaften zu erhalten, sollten die verwendeten Metallzentren ein (möglichst großes) magnetisches Moment besitzen, Komplexe mit niedrigen Koordinationszahlen ausbilden, gut polarisierbar, anisotrop und zum Superaustausch befähigt sein. Da kein Element alle diese Eigenschaften in sich vereint, müssen Kompromisse eingegangen werden. Oxovanadium(IV)-, Kupfer(II)- und Nickel(II)-Ionen besitzen ein magnetisches Moment ungleich Null (Ni(II) nicht bei quadratisch planarer Koordination), sind zum Superaustausch fähig und bilden häufig Komplexe mit der Koordinationszahl 4 bzw. 5. Lanthanoid(III)-Ionen besitzen zwar eine viel höhere Koordinationszahl und sind nur sehr begrenzt zum Superaustausch befähigt, weisen dafür aber die höchsten magnetischen Momente, eine hohe Anisotropie und eine gute Polarisierbarkeit auf.

Bezüglich der Wahl des Polymertyps muss eine Abwägung stattfinden zwischen den gewünschten flüssigkristallinen und den polymeren Eigenschaften. Da die erhofften magnetischen Eigenschaften eine hohe Korrelationslänge, d.h. in diesem Fall einen möglichst hohen Polymerisationsgrad erfordern, scheiden die Klassen c – e, Abb. 2.4.2, aus. Aufgrund ihrer größeren strukturellen Flexibilität sind calamitische Flüssigkristalle bevorzugte Kandidaten. In Kombination mit dem gewählten Liganden kommen nur Seitenkettenpolymere der Klasse h in Frage.

Prinzipiell sollte eine Koordination von zwei oder drei Schiff-Base-Einheiten pro Metallzentrum möglich sein. Dabei sind im Allgemeinen zwei Schiff-Base-Einheiten trans koordiniert, was zu einer Quervernetzung der Polymerstruktur führen sollte. Ab einer gewissen Länge von Spacer und aliphatischer Endgruppe zeigen die Verbindungen erfahrungsgemäß flüssigkristallines Verhalten oberhalb Raumtemperatur [Sot96]. Insbesondere Metallopolymere mit Seltenerd-Ionen und ihren extrem hohen magnetischen Momenten sollten sich durch Anlegen eines stärkeren Magnetfeldes

orientieren lassen. Der aus der hohen magnetischen Anisotropie resultierenden hohen Orientierungswahrscheinlichkeit wirkt allerdings die hohe Viskosität insbesondere der quervernetzten Metallopolymere entgegen.

Ferromagnetismus ist eine Eigenschaft, die im Allgemeinen an eine dreidimensionale Anordnung gebunden ist. Seltenerd-Polymere scheinen dafür nur bedingt geeignete Kandidaten zu sein. Dagegen konnte für ein Cu(II)-haltiges Seitenkettenpolymer eine verhältnismäßig hohe antiferromagnetische Austauschwechselwirkung nachgewiesen werden [Haa94, Haa95a, Haa95b]. Es scheint größtenteils eine lineare antiferromagnetische eindimensionale Kette vorzuliegen. Eine Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein freier Koordinationsstellen in den axialen Positionen, die durch die nahezu quadratisch-planare Koordination um das Kupfer gegeben ist. Ionen mit typischerweise oktaedrischer Koordination wie beispielsweise Eisen(III) sind nur in seltensten Fällen zur Ausbildung dieser Kettenstrukturen befähigt. Neben Kupfer scheinen hier vor allem Nickel(II) und Vanadylionen, für die schon diverse Fälle eindimensionaler magnetischer Ketten beschrieben wurden [Ath99], geeignete Kandidaten zu sein.

Die meisten in Kapitel 2.4 beschriebenen flüssigkristallinen Metallopolymere der Klassen a – c und f – i besitzen den Nachteil, dass die Inkorporationsrate der Metalle bezüglich der verfügbaren Koordinationsstellen weit von 100 % entfernt ist. Oftmals beträgt sie nur wenige Prozent. Magnetische Ordnungsstrukturen sind dagegen nur zu erwarten, wenn nahezu alle Koordinationsplätze besetzt werden.

Die Charakterisierung der Metallopolymere ist im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen stark erschwert. Als Hauptproblem erscheint hierbei die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der Proben. Die Metallgehaltsbestimmung ist deshalb von großer Wichtigkeit. Insbesondere die Koordinationssphären der Seltenerd-Ionen lassen sich durch die Schiff-Base-Liganden alleine nicht absättigen. Die zu erwartende Mischung von unterschiedlich koordinierten Metallen macht eine quantitative Analyse z.B. der IR- oder EXAFS-Spektren nahezu unmöglich. Auf eine Analyse der Polymereigenschaften der Metallopolymere (vgl. Kap. 2.4.1) wurde mangels geeigneter Methode verzichtet. Fehlende Standards und durch die Quervernetzung hervorgerufene Unabwägbarkeiten machen eine Analyse unmöglich.

Im folgenden Kapitel ist die Synthese, die spektroskopische Charakterisierung und die Bestimmung der flüssigkristallinen Eigenschaften der monomeren und polymeren Liganden beschrieben. Die Charakterisierung einiger Monomerkomplexe folgt in Kapitel 4.3. Die Ergebnisse der strukturellen sowie magnetischen Untersuchungen an den Metallopolymeren sind in den Kapiteln 4.4 bis 4.6 aufgeführt.

4.2 Synthese und Charakterisierung der monomeren und polymeren Liganden

4.2.1 Synthese und Charakterisierung der Monomere

Die Variationsmöglichkeiten der Schiff-Base-Monomere sind durch die Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen limitiert. Als polymerisierbare Einheit wurde zwischen Acrylat und Methacrylat variiert. Eine Acrylathauptkette sollte den Vorteil einer höheren Flexibilität und einer niedrigeren Viskosität gegenüber einer Methacrylathauptkette besitzen. Frühere GPC-Messungen [Sot96] an diesen Systemen zeigten jedoch, dass die Acrylatpolymere einen wesentlich niedrigeren Polymerisationsgrad besitzen. Aufgrund dieses eindeutigen Nachteils wurden bevorzugt Methacrylatpolymere synthetisiert. Zum Einfügen des Spacers wird eine unverzweigte aliphatische Verbindung mit je einer Halogen- und einer Alkoholfunktion an den Enden benötigt. Kommerziell erhältlich sind nur 4-Chloro-1-butanol, 6-Chloro-1-hexanol und 11-Bromo-1-undecanol. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ausschließlich mit Spacern von 6 oder 11 C-Atomen gearbeitet, da die Eigensynthese von Halogenalkylalkoholen anderer Kettenlängen als zu aufwendig erachtet wurde. p-Alkoxyaniline lassen sich einfach aus kommerziellen Edukten synthetisieren bzw. direkt kommerziell erwerben.

Prinzipiell stehen mehrere Wege zur Synthese dieser Monomere zur Verfügung. Möglich ist als erster Schritt die Veretherung des 2,4-Dihydroxybenzaldehyds mit dem entsprechenden n-Halogenalkylalkohol und die anschließende Kondensation mit Acryl/Methacrylsäurechlorid. Alternativ ist ein Beginn mit der Veresterung und anschließender Veretherung mit Resorcylaldehyd denkbar. Die Schiff-Base-Bildung ist als Startreaktion ungeeignet, da bei der anschließenden Veretherung immer Nebenprodukte entstehen, die sich nur säulenchromatographisch sicher voneinander trennen lassen. Schiff-Basen zersetzen sich in aller Regel beim Durchlaufen einer mit Silicagel gefüllten Säule. Deshalb erfolgte diese Reaktion als letzter Syntheseschritt. Es hat sich ebenfalls gezeigt, dass bei einer vorgezogenen Veresterung die Menge an unerwünschten Nebenprodukten der Veretherungsreaktion deutlich geringer ausfällt. Aus diesem Grund wurde im ersten Schritt Acryl/Methacrylsäurechlorid mit 6-Chloro-1-hexanol bzw. 11-Bromo-1-undecanol umgesetzt. Die anschließende Veretherung des 6-Chlorohexylmethacrylats geht nur sehr langsam und unvollständig vonstatten. Da die entsprechende Iodverbindung viel rascher mit Resorcylaldehyd reagieren sollte, wurde ein Halogenaustausch von Chlor durch Iod versucht. Wie aus ^1H -NMR-Spektren erkennbar ist, war eine vollständige Umhalogenierung nicht möglich. Es zeigte sich jedoch, dass

auch die Anwesenheit einer kleinen Menge Iodsalz während der Veretherungsreaktion zu guten Ausbeuten in akzeptabler Zeit führt. Dabei entstehen neben dem gewünschten *para*-substituierten Salicylaldehyd immer auch *ortho*- und di-substituierte Produkte. Eine destillative Abtrennung kommt wegen der hohen Gefahr einer vorzeitigen Polymerisation der Methacrylateinheiten nicht in Frage. Da *para*- und *ortho*-Produkt leider sehr ähnliche Verweilzeiten in einer mit Silicagel gefüllten Säule zeigen, sind in aller Regel zwei aufeinanderfolgende säulenchromatographische Trennungen nötig, um beide Produkte voneinander zu separieren. Auch eine fraktionierte Kristallisation soll möglich sein [Gal97], wurde aber mangels Erfahrung nicht durchgeführt.

Aus Kostengründen wurden die zur Schiff-Base-Bildung benötigten *p*-Alkoxyaniline selbst synthetisiert. Eine direkte Veretherung von *p*-Hydroxyanilin mit den entsprechenden Bromalkanen führt unweigerlich auch zur unerwünschten Alkylierung der Aminogruppe. Deshalb wurde als erster Schritt das *p*-Hydroxyacetanilid verethert und in einem zweiten Schritt durch längeres Kochen in verdünnter Salzsäure die Schutzgruppe wieder abgespalten. Der komplette Syntheseweg der Monomere ist in Abb. 3.2.1 gezeigt. Alle Monomerverbindungen konnten in guten Ausbeuten und hoher Reinheit synthetisiert werden.

Bei allen vorher bekannten Verbindungen der untersuchten Substanzklasse wurde flüssigkristallines Verhalten beobachtet [Sot96]. Flüssigkristalline Phasen konnten somit auch für alle neu synthetisierten Monomere und Polymere sowie deren Metallkomplexe erwartet werden.

Alle synthetisierten Monomere wurden zur Charakterisierung der Mesophasen sowohl polarisationsmikroskopisch als auch mit Hilfe der DSC untersucht.

Die Tabelle 4.1 zeigt die ermittelten Phasenübergangstemperaturen beim Aufheizen, die zugehörigen Phasenumwandlungsenthalpien und - soweit sicher bestimmbar - die Art der flüssigkristallinen Phasen. Die DSC-Kurven sind in den Abbildungen 4.2.1 - 4.2.5 dargestellt. Gezeigt sind Messungen bei den Heiz- und Kühlraten, bei denen auch die Übergangsenthalpien bestimmt wurden. Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen wurden teilweise Messungen bei niedrigeren Heizraten herangezogen.

Verbindung	Phasenabfolge [°C] beim Aufheizen	ΔH_U [kJ/mol] K→S / S→I*
M6R6	K - 63.5 - S _A - 93.8 - N - 94.8 - I	38.8 / 4.8
M6R8	K - 54.4 - S _C - 79.5 - S _A - 95.8 - N - 96.2 - I	31.8 / 5.6
M6R10	K - 37.7 - K? - 52.0 - S _C - 83.8 - S _A - 97.7 - I	34.3 / 6.4
M6R12	K - 46.5 - S? - 56.8 - S _C - 89.5 - S _A - 97.5 - I	35.1 / 6.2
M6R14	K - 57.6 - S _A - 71.6 - I	39.2 / 5.9
M6R18	K - 54.2 - K? - 67.8 - S? - 90.6 - I	32.5 / 5.7
A11R6	K - 81.1 - S _A - 92.8 - N - 94.4 - I	69.7 / 6.5
M11R4	K - 63.3 - S _A - 93.1 - I	39.7 / 5.1
M11R6	K - 63.8 - S _A - 93.3 - I	49.1 / 6.3

?: Art der flüssigkristallinen Phase nicht näher bekannt. * Die Übergangsenthalpien smektisch→nematisch und nematisch→isotrop lassen sich aufgrund der geringen Phasenbreite nicht einzeln bestimmen, der angegebene Wert ist eine Summation über beide Übergänge

Tabelle 4.1: Phasenübergangstemperaturen, Phasenabfolgen und Umwandlungsenthalpien der untersuchten Verbindungen beim Aufheizen.

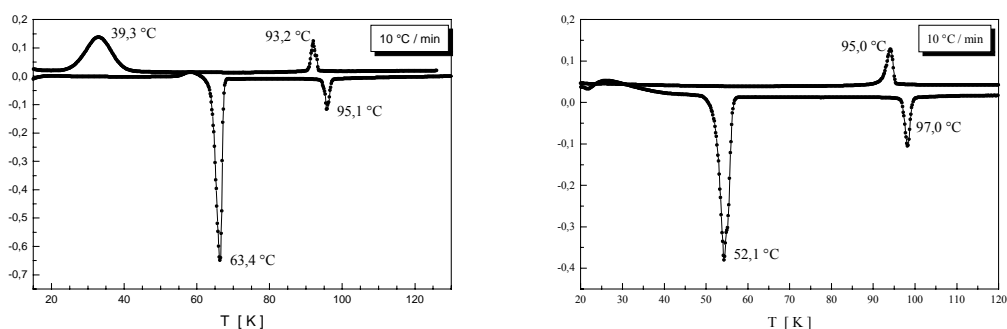


Abbildung 4.2.1: DSC-Messung an M6R6 (links) und an M6R8 (rechts)

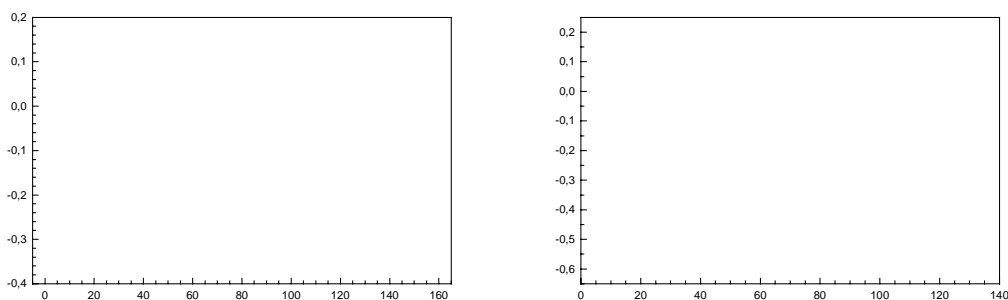


Abbildung 4.2.2: DSC-Messung an M6R10 (links) und an M6R12 (rechts)

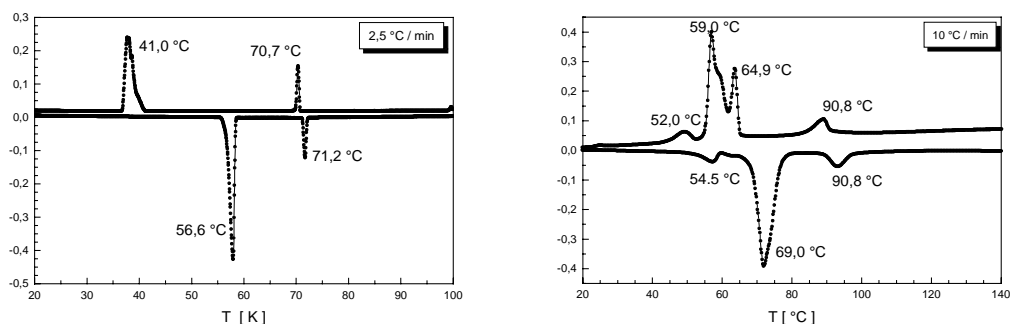


Abbildung 4.2.3: DSC-Messung an M6R14n (links) und an M6R18 (rechts)

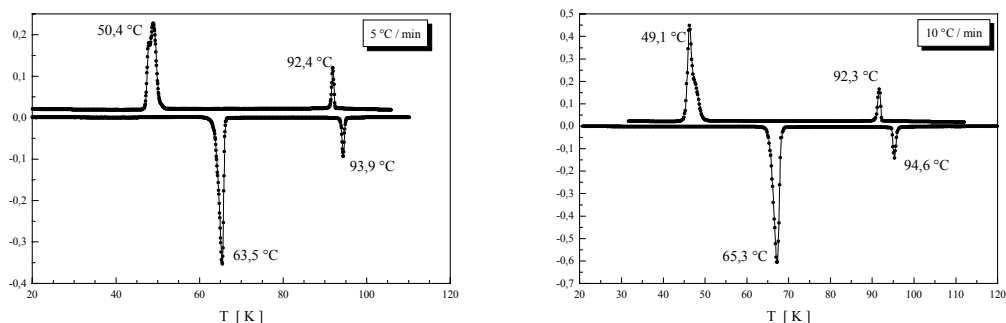


Abbildung 4.2.4: DSC-Messung an M11R4 (links) und an M11R6 (rechts)

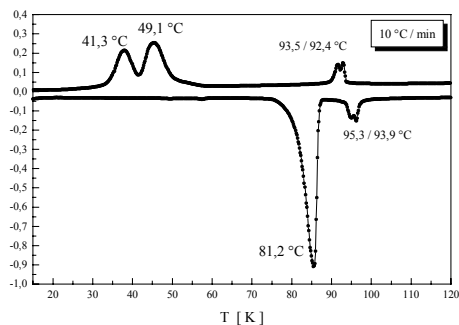


Abbildung 4.2.5: DSC-Messung an A11R6

In den vergangenen drei Jahrzehnten sind die flüssigkristallinen Eigenschaften mehrerer hundert di-*para*-substituierter Benzylidenaniline beschrieben worden. Die auftretenden Phasen umfassen die komplette Bandbreite smektischer und nematischer Phasen. Es lassen sich jedoch einige allgemeine Trends herausfiltern. Die Phasenübergangstemperaturen alkylsubstituierter Verbindungen [Neh76, Osm76] liegen niedriger als die der korrespondierenden Alkoxyverbindungen. Je komplexer die Substituenten, desto ungeordneter sind die beobachteten Phasen. So werden bei alkanoyloxy-substituierten

Verbindungen nur nematische und smektische A-Phasen gefunden [Cas74, Cri73]. Auch die Länge der Substituenten ist entscheidend. Je länger die Ketten, desto höher liegt der Schmelzpunkt. Der Klärpunkt steigt meist nicht im gleichen Maße, so dass das Maximum der Phasenbreite bei mittleren Kettenlängen liegt. Dieser Trend ist auch für die untersuchten Monomere feststellbar. Abbildung 4.2.6 zeigt die Phasenübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Kettenlänge.

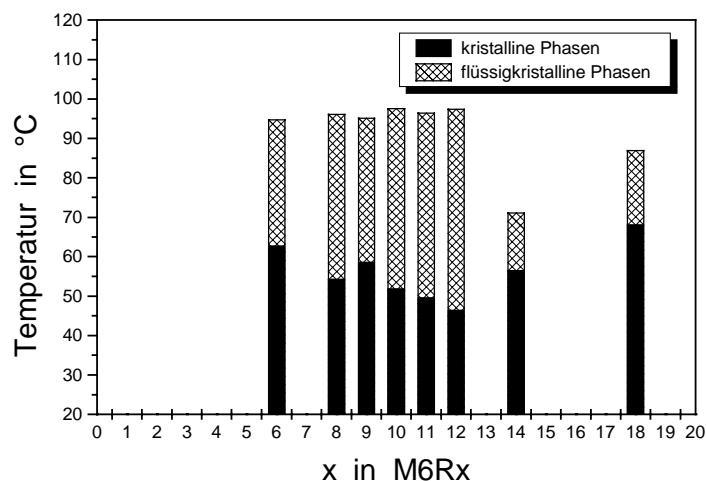


Abbildung 4.2.6: Vergleich der Phasenumwandlungstemperaturen der Schiff-Base-Monomere (M6R9 und M6R11 aus [Sot98b])

Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei M6R14n um eine Verbindung mit einem Alkylrest und nicht mit einem Alkoxyrest wie bei allen anderen Verbindungen handelt, weswegen sich auch der Klärpunkt deutlich unterscheidet. Während die Phasenübergangstemperatur flüssigkristallin-isotrop bei allen monomeren Verbindungen mit Hexyl-Spacer nahezu konstant ist, weist die Phasenübergangstemperatur fest-flüssigkristallin ein deutliches Minimum bei einer Kettenlänge der terminalen Alkoxygruppe von $x = 10-12$ auf. Es existiert demnach eine optimale Kettenlänge für eine möglichst breite flüssigkristalline Phase, die nur knapp oberhalb Raumtemperatur beginnt. Die flüssigkristalline Phasenbreite der Verbindungen mit Undecyl-Spacer ist im Durchschnitt schmaler, wobei auch hier die Klärpunkte im Bereich 90 - 100 °C liegen. Im Vergleich zu Serien mit n-Alkoxy substituenten [Ovc84, Gal90, Hos98b] sind die Phasenübergangstemperaturen der beschriebenen Liganden mit terminalen Methacrylatgruppen erniedrigt, allerdings ist auch die Mesophasenbreite kleiner. Ist eine der beiden Ketten sehr klein, findet man ausschließlich nematische Phasen [Hos98b], sind beide Enden etwa gleich lang, treten bevorzugt smektische C und A Phasen auf. Diesen Trend

bestätigen auch die neu synthetisierten Verbindungen, die alle eine smektische A Phase aufweisen.

Die polarisationsmikroskopische Charakterisierung der auftretenden Phasen war nur teilweise möglich. Viele der im folgenden beschriebenen Besonderheiten konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

M6R6 und M6R8 besitzen vor dem Übergang in die isotrope Phase eine sehr schmale nematische Phase. M6R8 weist zusätzlich ein ausgeprägtes Unterkühlungsverhalten beim Abkühlen der flüssigkristallinen Phase auf. Die in den DSC-Untersuchungen nicht erkennbaren nematischen Phasen geben sich nach einem deutlich sichtbaren Phasenübergang durch ihre Schlierentextur zu erkennen.

M6R10 zeigt bei kleineren Heiz- und Kühlraten einen ausgeprägten Doppelpeak beim Übergang fest-flüssigkristallin. Im selben Bereich der DSC-Messung ist bei M6R12 eine Schulter zu erkennen. Unter dem Mikroskop ist an dieser Phasengrenze kein weiterer Übergang zu erkennen, es kann aber eine kontinuierliche Veränderung der Textur beobachtet werden.

Fast alle Monomere zeigen eine homöotrope Orientierung, die bei M6R12, A11R6, M11R4 und M11R6 besonders ausgeprägt ist (Abb. 4.2.7 rechts).

Bei M6R14n zeigt sich beim Abkühlen in den festen Zustand im DSC-Thermogramm ein Signal mit durchschnittlich vier Spitzen und einer Breite von etwa 2.5 °C. Im Polarisationsmikroskop ist in diesem Temperaturbereich eine Phasenumwandlung von smektisch A zu smektisch C zu beobachten (Abb. 4.2.8). Mit keiner Methode läßt sich allerdings die Phasenübergangstemperatur dieser monotropen Phase exakt bestimmen. Das Röntgendiffraktogramm bei 60 °C zeigt einen Abstand der smektischen Schichten von 40.68 Å, ein Wert, der sehr gut mit der berechneten Moleküllänge von 41.4 Å übereinstimmt.

M6R18 zeigt bei kleineren Kühlraten nur noch einen Peak beim Übergang flüssigkristallin-fest, der eine leichte Schulter besitzt. Erstaunlich ist außerdem, daß bei kleinsten Heizraten der Klärpunkt beim Abkühlen fast 4 °C über dem beim Aufheizen liegt. Diese Verbindung besitzt desweiteren bei etwa 54 °C einen kristallin-kristallin Phasenübergang.

Die Verbindung A11R6 zeigt beim Aufheizen in die isotrope Phase sowie beim Abkühlen in die flüssigkristalline wie auch in die feste Phase ausgeprägte Doppelpeaks. Im Polarisationsmikroskop ist vor dem Klärpunkt eine für eine nematische Phase typische Schlierentextur zu beobachten.

Neben den homöotrop vorliegenden Proben mit farbloser, teils rippenartiger, teils blasenartiger Textur wurde vor allem die für smektische A Phasen typische fokalkonische Fächertextur beobachtet.

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen werden auch dadurch erschwert, dass die Monomere in der Nähe ihres Klärpunktes teilweise lichtinduziert polymerisieren.



Abbildung 4.2.7: Texturen von M6R12 bei 90 °C (zwischen Glasplatten) und bei 69.5 °C (in einer EHC-Zelle).

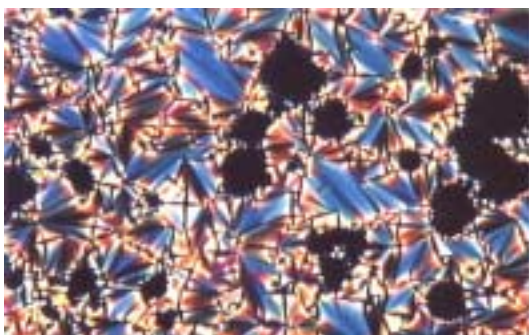


Abbildung 4.2.8: Texturen von M6R14 bei 67 °C (links) und 44 °C (rechts).

4.2.2 Synthese und Charakterisierung der Polymere

Als Grundlage der Synthese sowohl der Monomere als auch der Polymere wurden die in [Sot96] und [Sot98a] beschriebenen Verfahrensvorschriften herangezogen und nach Bedarf variiert. Die Überprüfung der Vollständigkeit der Polymerisationsreaktion erfolgte mittels ^1H -NMR und IR-Spektroskopie. In beiden Fällen sollten die Signale bzw. Schwingungen der C=C-Bindung verschwunden sein. Weitere Änderungen in den Infrarot-Spektren sind:

- ♦ Verschiebung der C=O-Schwingung zu höheren Wellenzahlen durch den größeren Doppelbindungscharakter aufgrund des Wegfalls der Konjugation mit der C=C-Doppelbindung.
- ♦ Verschiebung der C=N-Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen. Aufgrund verstärkter Wasserstoffbrückenbindungen im Polymer ist der Doppelbindungscharakter hier weniger ausgeprägt.

- ♦ Von den sechs sichtbaren C–O-Valenzschwingungen bleibt nur diejenige der terminalen Alkoxygruppe unverändert. Als Ursachen sind auch hier verminderte Konjugation bzw. verstärkte Wasserstoffbrückenbildung zu nennen.

Die Polymerisation verlief in allen Fällen vollständig und in hohen Ausbeuten. Es ist anzumerken, dass eine sauerstofffreie Umgebung absolut unerlässlich für eine erfolgreiche Polymerisationsreaktion ist. Enthielt das Lösungsmittel auch nur geringste Spuren gelösten Sauerstoffes, oder war das Reaktionsgefäß nicht hundertprozentig dicht, entstand eine Monomer-Oligomer-Mischung ohne polymere Eigenschaften.

Die Ergebnisse der GPC-Messungen der synthetisierten Polymere sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die in einem ersten Synthesesyklus synthetisierten Verbindungen PM6R8 und PA6R8 unterscheiden sich dabei signifikant von den restlichen Polymeren. Einziger Unterschied im Synthesablauf war die eingesetzte Menge an AIBN. Im zweiten Zyklus wurde die Menge des Radikalstarters verdoppelt (auf 2 mg pro g Monomer). Alle Polymere des zweiten Synthesesyklus besitzen einen ähnlichen Polymerisationsgrad P_w und eine recht schmale Verteilungsfunktion D . Es kommen dabei Kettenlängen von 2 bis 3950 vor.

Polymer	\overline{M}_w (g / mol) [Polystyrol]	D	P_w	kleinste + größte detektierte Masse
PM6R8	69 660	2.103	137	?
PA6R8	10 430	1.522	22	?
PM6R6	82 650	2.078	172	1 164 - 759 493
PM6R8	117 900	2.562	231	2 282 - 1 558 358
PM6R10	104 300	2.370	194	2 144 - 2 118 728
PM6R12	108 100	2.609	191	2 734 - 1 556 074
PM6R14n	126 300	2.570	219	2 630 - 2 188 666

Tabelle 4.2: Ergebnisse der GPC-Messungen

Ein großer Nachteil der Gel-Permeations-Chromatographie ist ihre Abhängigkeit von Eichstandards. Die mittleren Molekulargewichte in Tabelle 4.2 beziehen sich auf einen Polystyrolstandard. Bei Verwendung eines PMMA-Standards liegen die Werte um 17 % höher. Dies zeigt deutlich die Relativität der gemessenen Werte. Absolutwerte der Molmassen wären z.B. mit Hilfe der Massenspektrometrie erhältlich. Doch beide für Makromoleküle gängigen Varianten sind für die vorliegenden Proben entweder ungeeignet oder führten nicht zu verwertbaren Ergebnissen. So wird die ESI-MS

(Elektrospray-Ionisation-MS, [Col97]) erfolgreich zur Bestimmung der Molekulargewichte von Proteinen und anderen Biomolekülen eingesetzt, versagt aber bei polydispersiven Polymeren. Brauchbare Ergebnisse könnte theoretisch die MALDI-TOF-MS (Matrix assisted Laser Desorption Ionisation - time of flight MS, [Räd98]) liefern, es zeigte sich aber, dass das verfügbare Gerät bei den vorliegenden Molekulargewichten um 100.000 aus apparativen Gründen dazu nicht in der Lage war.

Alle synthetisierten Polymere zeigen flüssigkristalline Eigenschaften. PM6R6 und PM6R8 wurden bereits als flüssigkristallin beschrieben [Sot98a]. Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind in Abbildung 4.2.9 bis 4.2.11 dargestellt.

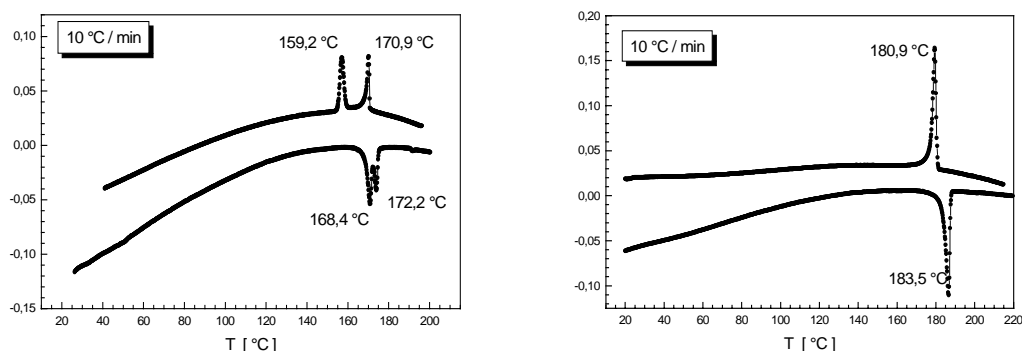


Abbildung 4.2.9: DSC-Messung von PM6R6 (links) und von PM6R8 (rechts)

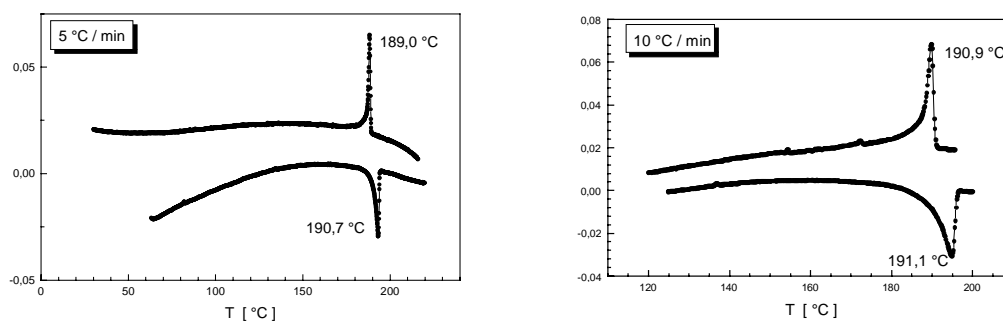


Abbildung 4.2.10: DSC-Messung von PM6R10 (links) und von PM6R12 (rechts)

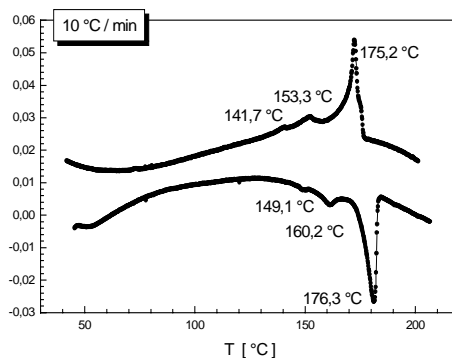


Abbildung 4.2.11: DSC-Messung von PM6R14n

Die Bestimmung der Phasenübergangstemperatur amorph \rightarrow flüssigkristallin erweist sich als äußerst schwierig. In den DSC-Messungen sind hier keine Übergänge erkennbar. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man für Polymere typische polygonale Texturen. Die selbst unter dem Mikroskop winzig kleinen Bereiche mit Überstruktur lassen keine scharfen Übergänge erkennen. Da die Röntgendiffraktionsmuster einer amorphen und einer flüssigkristallinen Phase recht ähnlich sind, lassen sich auch mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die Schmelzpunkte nicht sicher bestimmen. Der Übergang flüssigkristallin - isotrop lässt sich dagegen mit allen drei Methoden gut beschreiben. In Tabelle 4.3 sind die Phasenübergangstemperaturen sowie die dazugehörigen Übergangsenthalpien zusammengestellt.

Verbindung	Phasenabfolge [°C]	ΔH_U [kJ/mol] S \rightarrow I
PM6R6	G - 82* - S _{C2} - 167.8 - S _{Ad} - 170.6 - I	7.9
PM6R8	G - 93 - S _{C2} - 184 - I	12.2
PM6R10	G - ? - S _{C2} - 190.3 - I	9.1
PM6R12	G - ? - S _{C2} - 190.5 - I	8.7
PM6R14n	G - ? - S _{C22} - 148 - S _{C21} - 159 - S _{Ad} - 176 - I	(0.01/0.6) 5.6

?: Glastemperatur nicht näher bestimmbar. *: aus [Sot96]

Tabelle 4.3: Phasenübergangstemperaturen, Phasenabfolgen und Umwandlungsenthalpien der untersuchten Verbindungen beim Aufheizen. (G: Glas, amorphe Phase)

Die Röntgenbeugungsmuster der Verbindungen zeigen unterhalb des Übergangs ins Isotrope scharfe innere Reflexe sowie einen diffusen Reflex im Weitwinkelbereich, was den smektischen Charakter aller auftretenden Mesophasen belegt. Abbildung 4.1.12 zeigt dies exemplarisch an PM6R10. Die inneren Peaks stellen einen Set von 00n-Reflexen mit $n = 1 - 4$ dar. In allen Fällen übersteigt der gemessene Schichtenabstand die Länge der Seitenkette beträchtlich. Dies impliziert eine Form einer Doppelschichtanordnung der mesogenen Seitenketteneinheiten in der smektischen Ebene. Die Werte der Schichtenabstände lassen zwei Interpretationsmöglichkeiten zu. Zum einen ist eine smektische A_d-Phase mit einer partiellen Verzahnung der orthogonal zur Hauptkette stehenden Seitenketten denkbar. Die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der d-Werte lassen sich jedoch als ein Indiz für eine smektische C₂ Phase, bei der die Seitenketten in Bezug auf die Hauptkette gewinkelt angeordnet sind, deuten. Abbildung 4.2.13 zeigt schematisch beide Modelle. In Tabelle 4.4 sind die berechneten

Moleküllängen der Monomere, die gemessenen Schichtenabstände sowie die daraus resultierenden Neigungswinkel der S_{C2} -Phase aufgelistet.

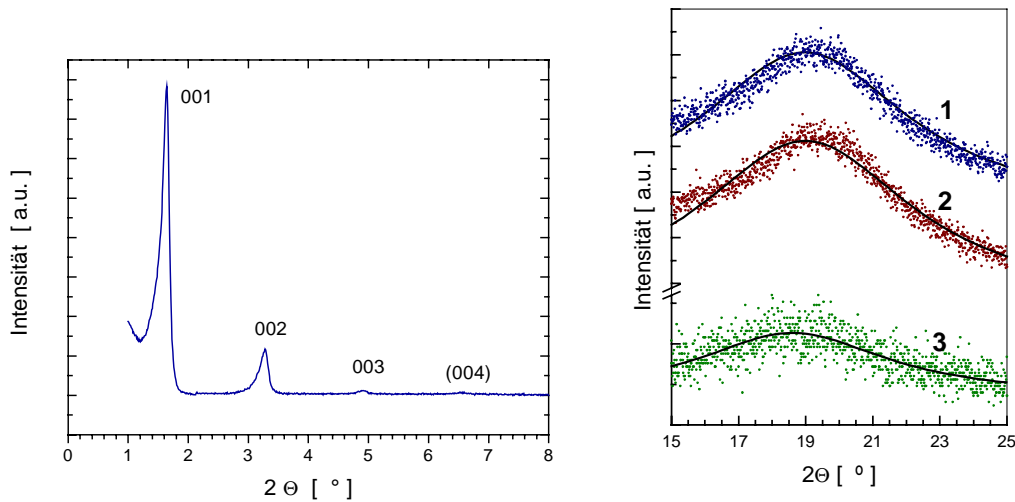


Abbildung 4.2.12: Röntgendiffraktionsmuster der S_{C2} Phase von PM6R10 bei 120 °C (links) sowie diffuse äußere Peaks der untersuchten Polymere: 1: PM6R10; 2: PM6R12; 3: PM6R14n

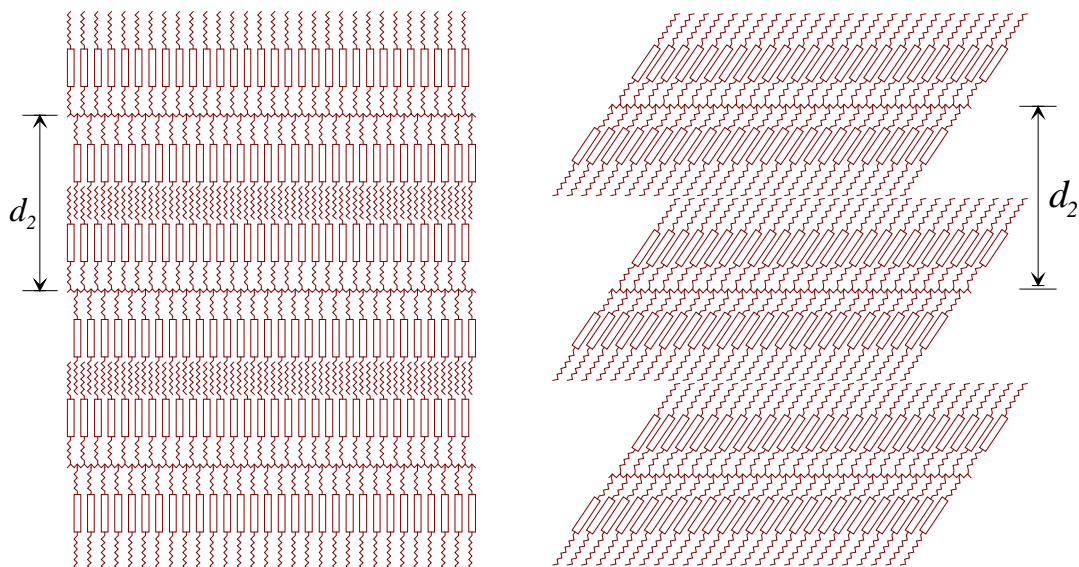


Abbildung 4.2.13: Strukturmodell einer verazanten smektischen A_d Phase (links) und einer geneigten smektischen C_2 Phase (rechts)

Die in Abbildung 4.2.12 gezeigten diffusen äußeren Peaks korrespondieren mit den mittleren intermolekularen Abständen der Seitenketten innerhalb der smektischen Ebenen. Die molekulare Anordnung in diesen Ebenen ist ähnlich der in einer Flüssigkeit.

Polymer	l [Å]	d_2 [Å]	d_2 / l	ϕ [°]
PM6R6	32.7	49.78 – 51.02	1.52 – 1.56	38.73 – 40.43
PM6R8	35.2	49.87 – 51.82	1.42 – 1.47	42.60 – 44.90
PM6R10	37.7	53.08 – 54.52	1.41 – 1.45	43.69 – 45.25
PM6R12 (Pulver)	40.2	57.35 – 57.99 (61.73 – 59.60)	1.43 – 1.44 (1.54 – 1.48)	43.84 – 44.50 (39.84 – 42.16)
PM6R14n	41.4	60.73 – 66.31	1.47 – 1.60	36.79 – 42.82

Tabelle 4.4: Berechnete Moleküllängen der Monomere l , gemessene Schichtenabstände der Polymere d_2 , daraus resultierende Tiltwinkel ϕ bei Annahme einer S_{C2} Phase und Verhältnis von Schichtenabstand zur Länge der Seitenketten d_2/l .

In Abbildung 4.2.14 sind die Abhängigkeiten der d -Werte und damit der Abstände der smektischen Schichten von der Temperatur für PM6R10, PM6R12 und PM6R14n gezeigt. Die entsprechenden Werte für PM6R6 und PM6R8 sind in [Sot96] zu finden. In diesen Fällen zeigen orientierte Proben der Polymere vier symmetrisch verteilte diffuse Spots, was auf eine gewinkelte ungeordnete Phase hinweist. Die Temperaturabhängigkeit des Schichtenabstandes (deutliche nichtlineare Zunahme des d -Wertes mit steigender Temperatur) ist typisch für eine smektische C-Phase.

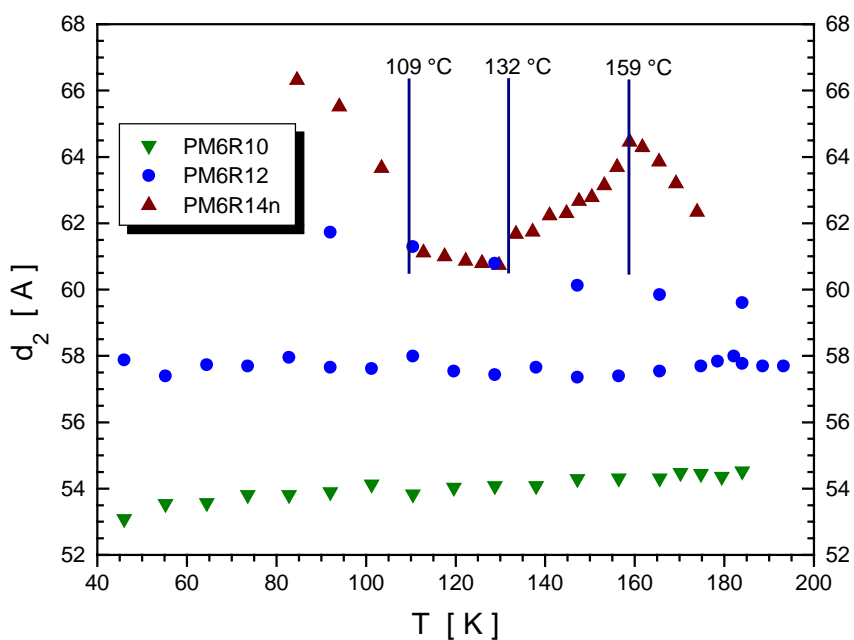


Abbildung 4.2.14: Temperaturabhängigkeit der d -Werte von PM6R10, PM6R12 und PM6R14n

Der Schichtenabstand ist im Falle von PM6R10 und PM6R12 im Gegensatz zu PM6R6 und PM6R8 kaum temperaturabhängig. Dies läßt sich als Indiz für eine smektische A_d Phase deuten. Das Verhältnis des beobachteten Schichtenabstandes zur berechneten Länge der Seitenketten ist allerdings so klein, dass eine so weitreichende Verzahnung aus sterischen Gründen unrealistisch erscheint. Wahrscheinlich liegt eine Kombination der beiden in Abbildung 4.2.13 gezeigten vereinfachten Modelle in Form einer geneigten verzahnten Phase vor. Da während der Synthese keinerlei selektiv wirkende Agentien verwendet wurden, ist von einer ataktischen Anordnung der Seitenketten auszugehen. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass sich die Seitenketten auch in die dritte Dimension ausdehnen können, so dass vermutlich eine verzahnte, in zwei Dimensionen leicht geneigte smektischen Struktur vorliegt.

Erwähnenswert ist, dass die pulverförmige Ausgangsverbindung PM6R12 eine deutlich breitere smektische Schicht besitzt als eine einmal geschmolzene Probe. Diese Schicht wird mit steigender Temperatur immer schmaler. Kurz unterhalb des Klärpunktes fällt die Schichtdicke abrupt auf einen Wert, der während des gesamten Abkühlvorganges nahezu konstant bleibt. Mit steigender Temperatur und damit steigender Flexibilität der Seitenketten wird deren Verzahnung immer ausgeprägter, bis die Grenze des sterisch Möglichen erreicht ist. Alle anderen Polymere wurden vor der Messung ins Isotrope erhitzt; vermutlich zeigen sie ähnliche Effekte.

Das Beugungsdiagramm von PM6R14n ist ungewöhnlich und zeigt in Übereinstimmung mit den DSC-Messungen deutlich, dass mehrere flüssigkristalline Phasen auftreten. Die Übergangstemperaturen sind im Vergleich mit den aus dem DSC-Thermogramm bestimmten Werten deutlich verschoben. Aufgrund der beobachteten Temperaturabhängigkeit handelt es sich bei der mittleren Phase zwischen 132 und 159 °C vermutlich um eine smektische C_{2d} Phase. Der Sprung im d-Wert bei abnehmender Temperatur könnte auf eine plötzliche Vergrößerung der Verzahnung zurückzuführen sein. Bei dieser dritten Phase handelt es sich demnach wahrscheinlich um eine SC_{2d} -Phase mit konstantem Neigungswinkel. Die erste Phase zwischen 176 und 159 °C kann als smektische A_d -Phase mit bei sinkender Temperatur abnehmender Verzahnung gedeutet werden.

Parallel zur radikalischen Polymerisation der metallfreien Monomere wurde versucht, einen Kupfer(II)-Monomerkomplex nach der gleichen Methode wie diese zu polymerisieren. Diese Variante hätte den Vorteil, dass ein stöchiomerisches Verhältnis zwischen Ligand und Metall vorliegt und alle Koordinationsstellen besetzt sind. IR-Spektroskopie und DSC-Messungen zeigten eindeutig, dass dieser Syntheseweg trotz vieler in der Literatur beschriebener Beispiele hier nicht erfolgreich war.

4.3 **Synthese und Charakterisierung der komplexierten Monomere**

4.3.1 Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der komplexierten Monomere

Die Darstellung der Monomerkomplexe erfolgte wie in [Ovc84] beschrieben in Ethanol. Die erzielten Ausbeuten sind vergleichsweise gering, da auf eine Aufarbeitung des Filtrats verzichtet wurde. In einigen Fällen fielen nach längerem Stehen aus dieser gesättigten Lösung nadelförmige Kristalle aus, die bei geeigneter Form strukturanalytisch untersucht wurden.

Typischerweise sind die erhaltenen Kupfer(II)-Komplexe braun, die Nickel(II)-Komplexe gelbgrün, während die Seltenerd-Komplexe eine beigegelbe Färbung besitzen. Elementaranalysen und Massenspektren zeigen eindeutig, dass pro Nickel- bzw. Kupferatom ausschließlich zwei Salicylaldimin-Liganden koordiniert sind.

Die Metallkomplexe zeigen im Infrarotspektrum im Vergleich zu den metallfreien Liganden einige Veränderungen (s. auch Tab. 4.4):

- ♦ Auftreten von neuen Banden im Bereich $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$, die durch die Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Sauerstoff-Valenzschwingungen verursacht werden. Da diese Banden im Fingerprintbereich des Spektrums liegen, ist eine eindeutige Zuordnung oftmals nicht möglich.
- ♦ Verlagerung von Elektronendichte der C=N-Bindung auf die Metall-Stickstoff-Bindung und damit Verschiebung der Bande zu niedrigeren Wellenzahlen.
- ♦ Verlust der phenolischen O-H Schwingungsbande (wird leider meist durch Luftfeuchtigkeit im Probenraum überdeckt).

In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Schwingungsbanden der Monomere, Polymere, Kupfer-Monomer-Komplexe und Kupfer-Polymer-Komplexe (s. Kap. 4.4) im Bereich $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ gegenübergestellt.

Verbindung	ν C=O [cm^{-1}]	ν C=N [cm^{-1}]	ν C–O [cm^{-1}]				
M6R6	1704	1631	1300	1251	1179	1134	1120
M6R8	1706	1635	1304	1255	1184	1138	1119
M6R10	1707	1626	1299	1250	1199	1163	1135
M6R12	1702	1634	1300	1254	1180	1139	1118
M6R14	1706	1629	1305	1253	1172	1138	1117
Cu(M6R6) ₂	1720	1616	1299	1246	1179		1128
Cu(M6R8) ₂	1718	1617	1298	1247	1202	1190	1124
Cu(M6R10) ₂	1721	1613	1298	1247	1204	1176	1125
Cu(M6R12) ₂	1724	1614	1301	1246	1202	1176	1126
Cu(M6R14) ₂	1720	1617	1300	1257	1204	1166	1124
PM6R6	1730	1622	1294	1254	1192	1142	1121
PM6R8	1732	1625	1300	1250	1192	1170	1141
PM6R10	1728	1620	1296	1251	1190	1168	1139
PM6R12	1730	1622	1294	1254	1192		1139
PM6R14	1726	1624	1300	1246	1192	1171	1137
CuPM6R8	1735	1618	1300	1254	1176		1127
CuPM6R10	1733	1614	1302	1245	1187	1144	1122
CuPM6R12	1734	1615	1297	1246	1182	1145	1121
CuPM6R14	1727	1612	1310	1239	1192	1175	1153

Tabelle 4.4: Charakteristische IR-Schwingungsbanden im Bereich 2000 - 1000 cm^{-1} einiger ausgewählter Monomere, Polymere, komplexierter Monomere sowie komplexierter Polymere.

4.3.2 Phasencharakterisierung der komplexierten Monomere

Alle synthetisierten Kupfer-Komplexe mit Ausnahme von Cu(1R4)_2 zeigen mesogenes Verhalten. Die mittels DSC bestimmten Phasenübergangstemperaturen sind im Vergleich mit Kupferkomplexen, deren Schiff-Base-Liganden zwei terminale n-Alkoxyketten besitzen, deutlich erniedrigt. So zeigen die Komplexe Cu(7RX)_2 mit X = 5-12 eine Phasenabfolge kristallin \rightarrow smektisch C \rightarrow smektisch A \rightarrow isotrop mit Schmelzpunkten um 140 °C und Klärpunkten um 160 °C [Car88, Gal88, Bik88]. Die gleiche Phasenabfolge wird bei Cu(5RX)_2 mit X = 4-12 bei ähnlichen Übergangstemperaturen beobachtet [Gal90]. Die Verbindungen Cu(XR2)_2 mit X = 3-18 besitzen dagegen meist nur eine smektische A Phase bei Phasenübergangstemperaturen zwischen 120 und 180 °C [Hos98b]. Die Breite der flüssigkristallinen Phasen variiert bei allen genannten Verbindungen zwischen 6 und 45 °C.

In Tabelle 4.5 sind die Phasenabfolgen und -übergangstemperaturen der untersuchten Monomer-Komplexe zusammengefasst. Die Ergebnisse ausgewählter DSC-Messungen sind in den Abbildungen 4.3.1 - 4.3.3 aufgeführt.

Verbindung	Phasenabfolge [°C] bei Aufheizen
Cu(1R4)_2	K1 - 131.5 - K2 - 141.8 - K3 - 153.2 - I
Cu(M6R6)_2	K - 79.5 - S? - 105.8 - I
Cu(M6R8)_2	K - 93.2 - S _A - 107.0 - I
Cu(M6R10)_2	K - 80.3 - ? - 82.9 - S _A - 104.5 - I
Cu(M6R12)_2	K1 - 72.6 - S? - 78.4 - K - 83.4 - S _C - 97.5 - S _A - 107.0 - I
Cu(M6R14n)_2	K - 83.2 - S? - 86.6 - I
Ni(M6R6)_2	K - 76.4 - S _A - 103.8 - N - 104.4 - I
Ni(M6R12)_2	K - 61.7 - S? - 90 - I
$\text{Er(M6R6)}_2\text{Cl}_2$	K - ? - S _A - 215.4 - I
Dy(M6R12)_3	K - 49.5 - S _C - 88.5 - S _A - 95.4 - I

? : Art der flüssigkristallinen Phase nicht eindeutig bestimmbar.

Tabelle 4.5: Phasenübergangstemperaturen der Monomer-Komplexe

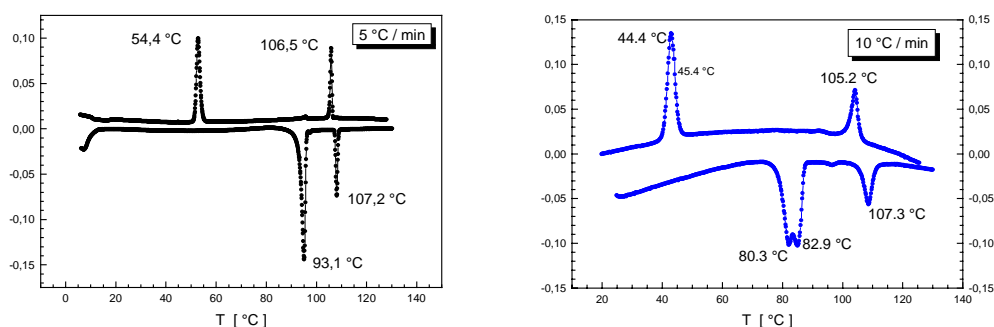


Abbildung 4.3.1: DSC-Messung an Cu(M6R8)_2 (links) und an Cu(M6R10)_2 (rechts)

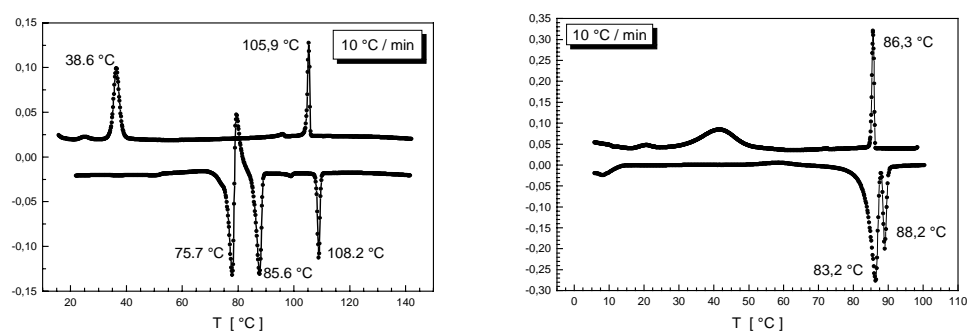


Abbildung 4.3.2: DSC-Messung an Cu(M6R12)_2 (links) und an Cu(M6R14n)_2 (rechts)

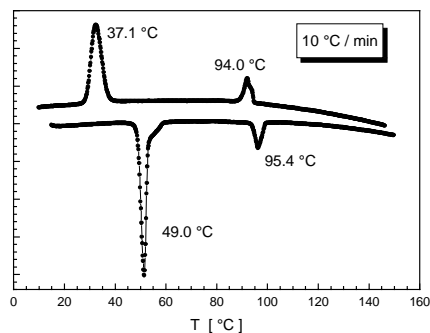


Abbildung 4.3.3: DSC-Messung an Dy(M6R12)₃

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung der komplexierten Monomere ist stark erschwert, da diese Verbindungen noch stärker als die metallfreien Monomere einer lichtinduzierten Polymerisation unterliegen. So liegt beispielsweise der Klärpunkt von Cu(M6R10)₂ beim ersten Aufheizen bei 105.5 °C, nach 15 min Wartezeit 0.5 K unterhalb dieser Temperatur klärt die Fächertextur erst bei 172 °C. Dies kann als Beweis angesehen dafür werden, dass auch die Kupfer-Polymere flüssigkristalline Eigenschaften besitzen (s. Kap. 4.4.1).

Cu(1R4)₂ durchläuft beim Aufheizen drei kristalline Phasen, wobei die erste Phasenumwandlung sicher 1. Ordnung und die zweite vermutlich nicht 1. Ordnung ist. Die stark unterkühlbare Verbindung kristallisiert erst bei 85 °C in der ursprünglichen Phase K1 aus.

Alle Kupfer-Monomerkomplexe zeigen ein ähnliches Phasenverhalten. Die Phasenbreite der smektischen A Phase ist bei Cu(M6R14n)₂ sehr schmal. Cu(M6R10)₂ zeigt beim Aufheizen einen Doppelpack, der nicht näher charakterisiert werden konnte. Am ungewöhnlichsten ist das Verhalten von Cu(M6R12)₂. Beim Aufheizen folgt dem endothermen Schmelzpeak ein exothermer Peak, dem wiederum ein endothermer Peak folgt. Dieser Verlauf ist unabhängig von der Heizrate und der Anzahl der Zyklen. Ohta *et al.* [Oht85, Oht91] beobachteten bei flüssigkristallinen Diketonen ein ähnliches Verhalten. Sie erklärten diesen Mesomorphismus mit einem Doppelschmelzverhalten und der Phasenabfolge kristallin 1 → smektisch E → kristallin 2 → smektisch A → isotrop. Auch bei Cu(M6R12)₂ folgt einer eher flüssigkristallinen Textur bei 76 °C eine eher kristalline bei 80 °C. Aufgrund des schmalen Temperaturbereichs war es nicht möglich, die zweite kristalline Phase mittels Röntgenbeugung zu erfassen. Ob es sich im Falle von Cu(M6R12)₂ auch um eine smektische E-Phase oder eine andere kristalline flüssigkristalline Phase handelt, konnte nicht geklärt werden. Desweiteren lässt sich bei 97.5 °C ein Phasenübergang smektisch C → smektisch A feststellen. In den Abbildungen 4.3.4g und j ist deutlich die für smektische C Phasen häufig auftretende

gebrochene fokalkonische Textur zu erkennen. Der Schichtenabstand verändert sich im gesamten Temperaturbereich kaum und liegt mit rund 32 Å etwa 15 % niedriger als die errechnete Länge des Liganden M6R12. Abbildung 4.3.4a zeigt die Temperaturabhängigkeit des Schichtenabstandes, in den Abbildungen 4.3.4b-k sind einige Texturen dieser Verbindung dargestellt.

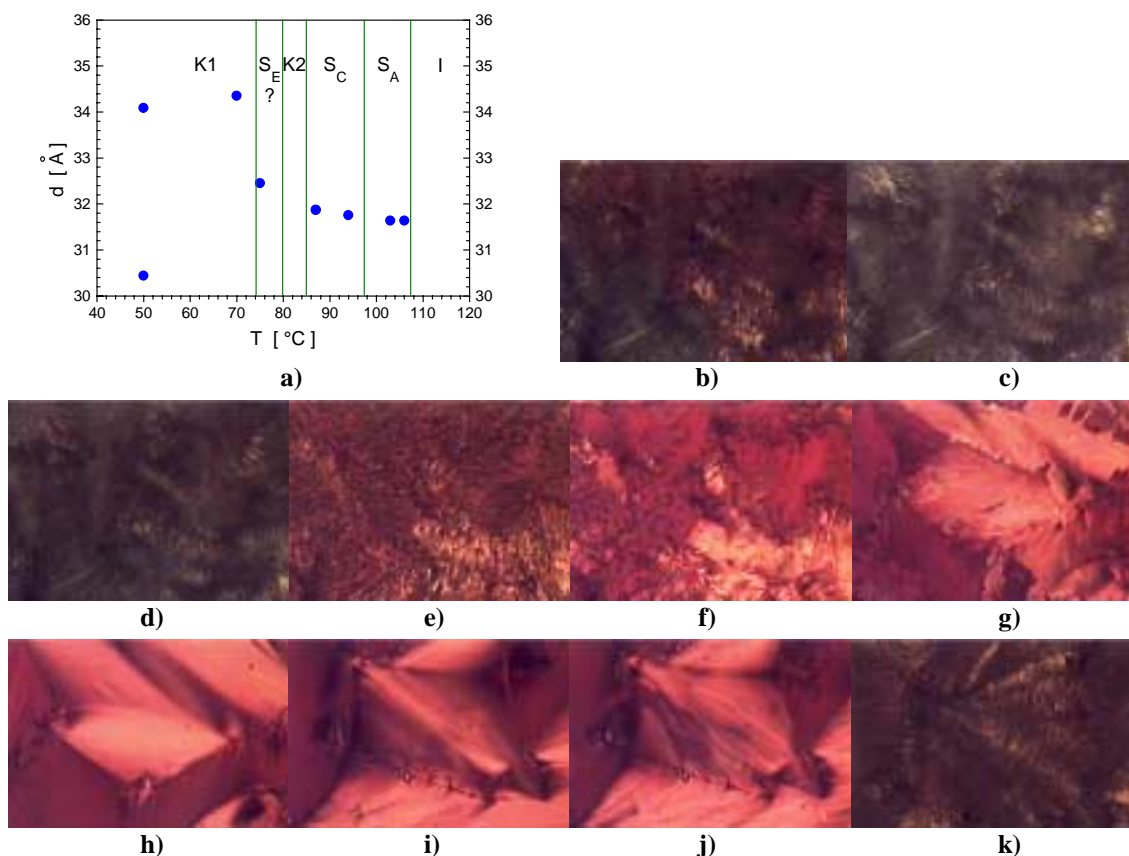


Abbildung 4.3.4: Abhängigkeit des Schichtenabstandes d von der Temperatur (a) und Texturen von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ bei: b): 74.7 °C (heizen); c): 78.9 °C (heizen); d): 85.0 °C (heizen); e): 85.7 °C (heizen); f): 87.5 °C (heizen); g): 94.7 °C (heizen); h): 98.7 °C (heizen); i): 97.8 °C (kühlen); j): 96.6 °C (kühlen); k): 39.7 °C (kühlen)

Außergewöhnlich ist auch das Phasenverhalten der Nickelkomplexe $\text{Ni}(\text{M6R6})_2$ und $\text{Ni}(\text{M6R12})_2$. Beim ersten Aufheizen ähneln die Komplexe stark den vergleichbaren Kupferkomplexen und werden bei 90 bzw. 104.4 °C isotrop flüssig. Sie verbleiben selbst beim Abkühlen auf 0° C in diesem Zustand und kristallisieren erst nach 2 Tagen wieder aus.

Die mesogenen Eigenschaften der beiden Seltenerd-Komplexe unterscheiden sich stark voneinander. Während die Übergangstemperaturen von $\text{Dy}(\text{M6R12})_3$ sehr denen des reinen Monomers ähneln und alle Übergänge reversibel sind, ist bei $\text{Er}(\text{M6R6})_2\text{Cl}_2$ erst bei 215 °C eine Veränderung zu bemerken. Es bildet sich eine fokalkonische Textur aus

(s. Abb. 4.3.6), die mit steigender Temperatur immer mehr isotrope Bereiche aufweist, aber selbst bei 260 °C nicht vollständig verschwindet. Diese Textur bleibt beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten und ist selbst nach 2 Tagen unverändert.



Abbildung 4.3.5: Textur von $\text{Dy}(\text{M6R12})_3$ bei 95 °C

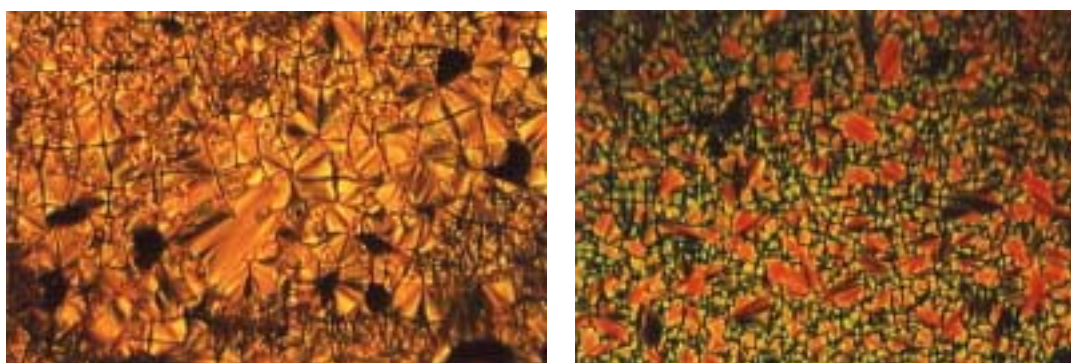


Abbildung 4.3.6: Textur von $\text{Er}(\text{M6R6})_2\text{Cl}_2$ bei 213 (links) und 50 °C (rechts).

4.3.3 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$

Insbesondere für eine Simulation und Interpretation der EXAFS-Daten der Metallopolymere ist die Kenntnis der genauen Struktur von sehr ähnlichen Modellverbindungen von großer Bedeutung. Es wurde deshalb versucht, Einkristalle der synthetisierten Monomerkomplexe zu erhalten und anschließend röntgenographisch zu untersuchen. Gesättigte Ethanollösungen der Komplexe wurden zu diesem Zweck über Nacht an der Luft stehengelassen. Lediglich im Falle von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ bildeten sich nadelförmige braune Kristalle bis zu einem Zentimeter Länge. Diese wurden im Vakuum getrocknet und anschließend röntgenographisch charakterisiert. Problematisch dabei war, dass es sich um sehr dünne, langgestreckte Blättchen handelt. Die Dicke in der dritten Dimension beträgt nur wenige μm . Desweiteren zeigte sich, dass dieser Komplex eine

extrem große Elementarzelle besitzt und somit zum einen eine sehr lange Messzeit vonnöten war, zum anderen das Programm zur Datenreduktion an seine Grenzen stößt. Die Atome der langen Alkylketten zeigen extrem hohe Temperaturfaktoren (s. Anhang). Die Flexibilität bei Raumtemperatur ist so hoch, dass die exakten Positionen der beiden Ketten eines der Schiff-Base-Liganden nicht genauer bestimmt werden konnten. Dagegen sind die Temperaturfaktoren der Atome um das Metallzentrum so moderat, dass deren Positionen hinreichend genau zugänglich sind. Tabelle 4.6 zeigt die strukturellen Kenngrößen des Komplexes. In Tabelle 4.7 sind ausgewählte intramolekulare Bindungsabstände und in Tabelle 4.8 ausgewählte Bindungswinkel aufgeführt.

Summenformel	C ₇₀ H ₁₀₀ Cu N ₂ O ₁₀	
Molekulargewicht	1193.26	
Temperatur	300(2) K	
Wellenlänge	0.71093 Å	
Kristallklasse	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Größe der Elementarzelle	a = 66.580(10) Å	α = 90 °
	b = 9.825(5) Å	β = 93.15(2) °
	c = 21.142(4) Å	γ = 90 °
Volumen	13809(8) Å ³	
Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle	8	
Dichte (berechnet)	1.148 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.333 mm ⁻¹	
F(000)	5144	
Maße des gemessenen Kristalls	0.700 x 0.220 x 0.013 mm	
θ Bereich der Datensammlung	1.23 - 20.00 °	
Indexbereiche	-64 ≤ h ≤ 0, -9 ≤ k ≤ 0, -20 ≤ l ≤ 20	
Anzahl der gesammelten Reflexe	6520	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6448 [R(int) = 0.1873]	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von F ²	
Datensätze / Einschränkungen / Parameter	6445 / 0 / 458	
Güte der Anpassung an F ²	0.992	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.1654, wR2 = 0.4263	
R-Werte (Alle Daten)	R1 = 0.3831, wR2 = 0.5877	

Tabelle 4.6: Kristalldaten von Cu(M6R12)₂

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Von entscheidender Bedeutung ist, dass das Kupfer nicht wie erwartet quadratisch planar koordiniert ist sondern verzerrt tetraedrisch. Der

Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen O(1)-Cu(1)-N(9) und O(16)-Cu(1)-N(24) beträgt 50.4° (im Falle einer idealen tetraedrischen Koordination müsste er 90° betragen). Die Abweichung von der quadratisch planaren Anordnung ist hier etwas größer als in vergleichbaren Kupfer-Schiff-Base-Komplexen.

Die gefundenen Cu–N- und Cu–O-Abstände von 1.97(3) Å und 1.88(3) Å unterscheiden sich kaum von den Abständen in ähnlichen Komplexen. Der kleinste intermolekulare Kupfer–Kupfer-Abstand beträgt 9.825 Å.

C(2)-O(1)	1.32(3)	C(17)-C(22)	1.49(4)
C(2)-C(7)	1.36(4)	C(18)-C(19)	1.35(3)
C(2)-C(3)	1.40(3)	C(19)-C(20)	1.34(4)
C(3)-C(4)	1.40(3)	C(19)-O(33)	1.38(3)
C(4)-C(5)	1.39(4)	C(20)-C(21)	1.45(4)
C(4)-O(31)	1.41(3)	C(21)-C(22)	1.48(3)
C(5)-C(6)	1.26(3)	C(22)-C(23)	1.33(3)
C(6)-C(7)	1.39(3)	C(23)-N(24)	1.30(3)
C(7)-C(8)	1.42(3)	C(25)-N(24)	1.34(3)
C(8)-N(9)	1.35(3)	C(25)-C(26)	1.37(3)
C(10)-N(9)	1.31(3)	C(25)-C(30)	1.36(3)
C(10)-C(11)	1.39(3)	C(26)-C(27)	1.44(3)
C(10)-C(15)	1.37(3)	C(27)-C(28)	1.43(4)
C(11)-C(12)	1.33(3)	C(28)-O(34)	1.31(3)
C(12)-C(13)	1.32(3)	C(28)-C(29)	1.36(3)
C(13)-C(14)	1.36(3)	C(29)-C(30)	1.41(4)
C(13)-O(32)	1.37(3)	N(9)-Cu(1)	1.98(2)
C(14)-C(15)	1.40(3)	N(24)-Cu(1)	1.96(2)
C(17)-C(18)	1.32(3)	O(1)-Cu(1)	1.87(2)
C(17)-O(16)	1.37(3)	O(16)-Cu(1)	1.90(2)

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungsabstände in Å von Cu(M6R12)₂

Die Alkylketten nehmen eine nahezu perfekte linear gestreckte Anordnung ein. Der daraus resultierende große Freiraum in der Struktur ist für die erwähnten hohen Temperaturfaktoren dieser Endgruppen mit verantwortlich. Aufgrund der nicht sicher erfassbaren Ketten des zweiten Liganden ist es nicht möglich, die Gesamtlänge des Moleküls exakt zu erfassen. Eine grobe Abschätzung ergibt 38 Å. Der im Röntgen-diffraktogramm gefundene Abstand der smektischen Schichten von 32 Å erfordert demnach eine gewisse Verzahnung der Alkylketten in der flüssigkristallinen Phase. Abbildung 4.3.7 zeigt ein Strukturbild von Cu(M6R12)₂, soweit es bestimmbar war.

O(1)-Cu(1)-O(16)	144.7(8)	N(9)-C(8)-C(7)	131(2)
O(1)-Cu(1)-N(24)	93.2(9)	N(9)-C(8)-H(8)	115(1)
O(16)-Cu(1)-N(24)	96.7(10)	C(7)-C(8)-H(8)	115(2)
O(1)-Cu(1)-N(9)	97.5(9)	N(9)-C(10)-C(11)	129(3)
O(16)-Cu(1)-N(9)	89.7(8)	N(9)-C(10)-C(15)	121(3)
N(24)-Cu(1)-N(9)	151.5(10)	C(10)-N(9)-C(8)	122(2)
C(10)-N(9)-Cu(1)	122(2)	C(12)-C(13)-O(32)	128(3)
C(8)-N(9)-Cu(1)	116(2)	C(14)-C(13)-O(32)	108(3)
C(23)-N(24)-Cu(1)	119(2)	C(18)-C(17)-O(16)	119(3)
C(25)-N(24)-Cu(1)	119(2)	C(20)-C(19)-O(33)	109(3)
C(2)-O(1)-Cu(1)	124(2)	C(18)-C(19)-O(33)	123(3)
C(17)-O(16)-Cu(1)	129(2)	N(24)-C(23)-C(22)	132(3)
O(1)-C(2)-C(7)	127(3)	N(24)-C(23)-H(23)	114(2)
O(1)-C(2)-C(3)	116(3)	C(22)-C(23)-H(23)	115(2)
C(7)-C(2)-C(3)	117(3)	N(24)-C(25)-C(26)	123(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120(3)	N(24)-C(25)-C(30)	118(3)
C(5)-C(4)-O(31)	122(3)	C(23)-N(24)-C(25)	123(2)
O(31)-C(4)-C(3)	120(3)		

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von Cu(M6R12)₂

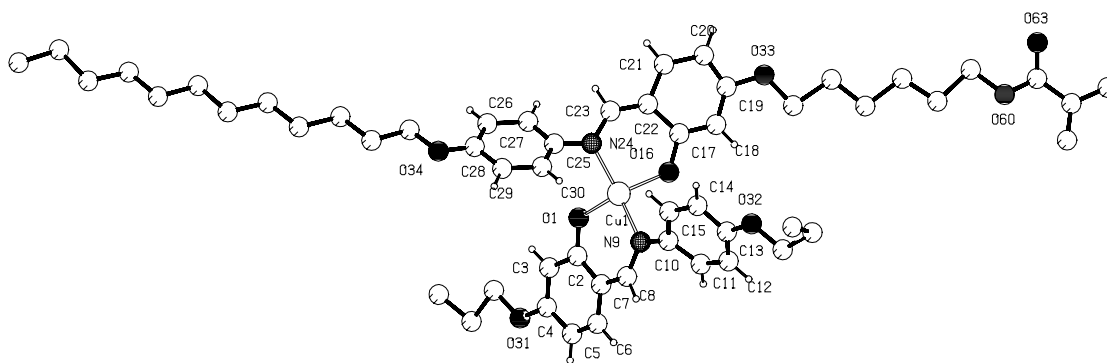


Abbildung 4.3.7: Molekülstruktur von Cu(M6R12)₂. Die nur partiell auf festen Positionen befindlichen Atome der Alkylketten des zweiten Liganden sind nicht eingezeichnet.

4.3.4 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$

Eine bessere Strukturauflösung ist bei Komplexen des Typs $\text{Cu}(\text{M6RX})_2$ nur mittels technisch aufwendiger Tieftemperaturmessungen möglich. Sowohl die Größe der Elementarzelle (Limitierung durch die verwendete Software) als auch die Molekülgröße und die damit verbundenen hohen Temperaturfaktoren der aliphatischen Ketten verhindern bei diesem Komplextyp eine bessere Strukturauflösung bei Raumtemperatur. Um für die EXAFS-Analyse einen genaueren Standard zu bekommen, wurde der deutlich kleinere Komplex $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ synthetisiert.

Die Röntgenstrukturanalyse dieser bisher noch nicht beschriebenen Verbindung führte erwartungsgemäß zu einer deutlich verbesserten Auflösung, die Fehlordnung einer Butylgruppe verhindert allerdings einen besseren R-Wert als 6.32 %.

Die strukturellen Kenngrößen des Komplexes sind in Tabelle 4.9 aufgelistet. In den Tabellen 4.10 und 4.11 sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgeführt.

In einer Elementarzelle von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ existieren zwei unterschiedliche Positionen für den Komplex. Wie aus den Tabellen 4.10 und 4.11 ersichtlich wird, sind die Unterschiede in den Bindungsabständen und Bindungswinkeln marginal, die Unterscheidung beruht im Wesentlichen auf der Fehlordnung einer Butylgruppe. $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe P2_1 und enthält pro Elementarzelle vier Moleküle. Auch in diesem Fall liegt keine quadratisch planare Anordnung sondern eine verzerrt tetraedrische Koordination vor. Die Diederwinkel sind für Kupfer-Schiff-Base-Komplexe ungewöhnlich hoch und betragen 70.03° bzw. 70.53° ; sie liegen damit recht nahe bei dem für eine ideale Tetraederkoordination zu erwartenden Wert. Die Kupfer-Liganden-Abstände liegen auch bei diesem Komplex in dem erwarteten Bereich. Der kleinste Kupfer-Kupfer-Abstand ist mit 6.392 \AA zu groß für messbare Spin-Spin-Wechselwirkungen. Aufgrund der fehlenden langen Alkylketten ist die Dichte des Komplexes fast 20 % höher als bei $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$.

Zwei der vier unterscheidbaren Butylgruppen sind fehlgeordnet, d.h. für drei Kohlenstoffatome existieren jeweils zwei mögliche Positionen. Die anisotropen Temperaturfaktoren aller Butylgruppen sind deutlich höher als die des restlichen Moleküles und tragen entscheidend zur Größe des R-Wertes bei. Auch bei dieser Verbindung ist der interne R-Wert mit 10.8 % sehr hoch, die Güte des Kristalls war demnach nicht ideal. Dennoch ist die Auflösung der Struktur, insbesondere um das starre Zentrum der Moleküle, erstaunlich gut. Die Ortep-Diagramme der beiden unterscheidbaren Moleküle sind in Abbildung 4.3.9 gezeigt. In Abbildung 4.3.8 ist die räumliche Anordnung der Moleküle in einer Elementarzelle dargestellt.

Summenformel	C ₃₆ H ₄₀ Cu N ₂ O ₆	
Molekulargewicht	660.32	
Temperatur	300(2) K	
Wellenlänge	0.71093 Å	
Kristallklasse	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁	
Größe der Elementarzelle	a = 9.045(2) Å	α = 90 °
	b = 28.514(4) Å	β = 93.71(2) °
	c = 12.468(4) Å	γ = 90 °
Volumen	3208.9(13) Å ³	
Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle	4	
Dichte (berechnet)	1.367 mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.727 mm ⁻¹	
F(000)	1388	
Maße des gemessenen Kristalls	0.725 x 0.25 x 0.1 mm	
θ Bereich der Datensammlung	1.43 - 25.98 °	
Indexbereiche	-11 ≤ h ≤ 1, 0 ≤ k ≤ 35, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl der gesammelten Reflexe	7581	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6426 [R(int) = 0.1078]	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares von F ²	
Datensätze / Einschränkungen / Parameter	6425 / 6 / 838	
Güte der Anpassung an F ²	1.029	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1570	
R-Werte (Alle Daten)	R1 = 0.1002, wR2 = 0.1810	
Absoluter Strukturparameter [Fla83]	0.06	

Tabelle 4.9: Kristalldaten von Cu(1R4)₂

Cu(1)-O(2)	1.885(5)	Cu(2)-O(8)	1.885(5)
Cu(1)-O(1)	1.920(5)	Cu(2)-O(7)	1.920(6)
Cu(1)-N(2)	1.963(5)	Cu(2)-N(4)	1.967(6)
Cu(1)-N(1)	1.975(6)	Cu(2)-N(3)	1.976(6)
N(1)-C(1)	1.288(10)	N(3)-C(37)	1.295(10)
N(1)-C(15)	1.435(10)	N(3)-C(51)	1.440(10)
N(2)-C(8)	1.300(10)	N(4)-C(44)	1.292(10)
N(2)-C(21)	1.435(10)	N(4)-C(57)	1.432(10)
O(1)-C(3)	1.292(9)	O(7)-C(39)	1.298(10)
O(2)-C(10)	1.312(9)	O(8)-C(46)	1.311(9)
O(3)-C(5)	1.377(11)	O(9)-C(41)	1.359(12)
O(3)-C(27)	1.396(14)	O(9)-C(63)	1.434(14)
O(4)-C(12)	1.345(11)	O(10)-C(48)	1.375(12)
O(4)-C(28)	1.423(12)	O(10)-C(64)	1.417(14)
O(5)-C(18)	1.368(10)	O(11)-C(54)	1.357(11)
O(5)-C(29)	1.405(10)	O(11)-C(65)	1.409(13)
O(6)-C(24)	1.376(10)	O(12)-C(60)	1.371(11)
O(6)-C(33)	1.410(14)	O(12)-C(69)	1.416(10)
C(1)-C(2)	1.432(11)	C(37)-C(38)	1.420(12)
C(8)-C(9)	1.438(11)	C(44)-C(45)	1.430(12)

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungsabstände in Å von Cu(1R4)₂

C(1)-N(1)-Cu(1)	122.5(5)	C(37)-N(3)-Cu(2)	121.9(5)
C(15)-N(1)-Cu(1)	117.5(5)	C(51)-N(3)-Cu(2)	117.7(5)
C(8)-N(2)-C(21)	120.5(6)	C(44)-N(4)-C(57)	121.5(6)
C(8)-N(2)-Cu(1)	120.6(5)	C(44)-N(4)-Cu(2)	120.1(5)
C(21)-N(2)-Cu(1)	118.7(5)	C(57)-N(4)-Cu(2)	118.3(5)
C(3)-O(1)-Cu(1)	124.6(5)	C(39)-O(7)-Cu(2)	125.5(5)
C(10)-O(2)-Cu(1)	125.4(5)	C(46)-O(8)-Cu(2)	123.5(5)
C(5)-O(3)-C(27)	118.1(8)	C(41)-O(9)-C(63)	116.8(8)
C(12)-O(4)-C(28)	117.7(8)	C(48)-O(10)-C(64)	117.1(8)
C(18)-O(5)-C(29)	120.4(7)	C(54)-O(11)-C(65)	120.8(8)
C(24)-O(6)-C(33)	117.4(8)	C(60)-O(12)-C(69)	118.4(7)
N(1)-C(1)-C(2)	125.6(7)	N(3)-C(37)-C(38)	126.8(7)
N(1)-C(1)-H(1)	117.2(4)	N(3)-C(37)-H(37)	116.6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	123.1(7)	C(37)-C(38)-C(39)	124.0(7)
O(1)-C(3)-C(4)	118.6(7)	O(7)-C(39)-C(40)	118.4(7)
O(1)-C(3)-C(2)	123.7(7)	O(7)-C(39)-C(38)	123.7(8)
N(2)-C(8)-C(9)	126.9(6)	N(4)-C(44)-C(45)	127.2(7)
N(2)-C(8)-H(8)	116.6(4)	N(4)-C(44)-H(44)	116.4(4)
O(2)-C(10)-C(11)	119.0(7)	O(8)-C(46)-C(47)	117.9(7)
O(2)-C(10)-C(9)	122.7(7)	O(8)-C(46)-C(45)	123.9(8)
C(16)-C(15)-N(1)	124.9(7)	C(56)-C(51)-N(3)	117.9(6)
C(20)-C(15)-N(1)	117.0(6)	C(52)-C(51)-N(3)	124.2(7)
C(22)-C(21)-N(2)	117.1(6)	C(62)-C(57)-N(4)	124.8(7)
C(26)-C(21)-N(2)	124.8(7)	C(58)-C(57)-N(4)	116.3(6)

Tabelle 4.11: Ausgewählte Bindungswinkel in ° von Cu(1R4)₂

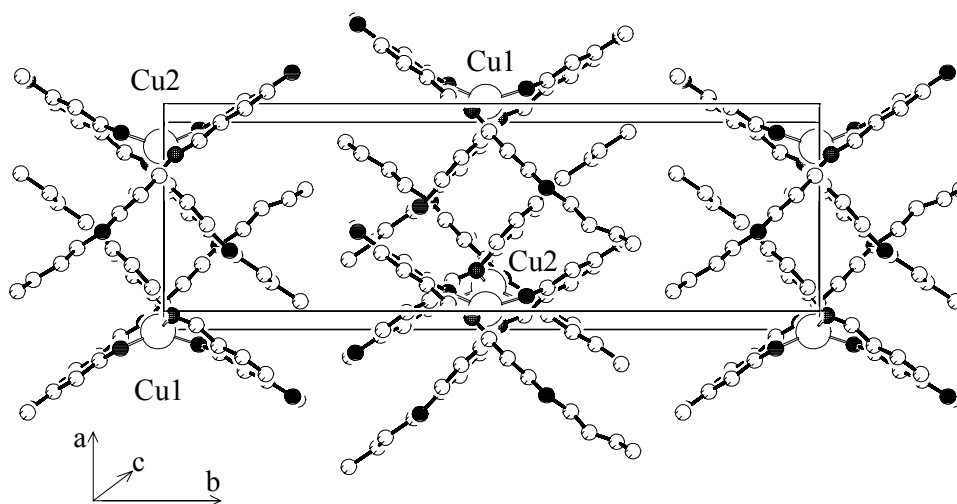


Abbildung 4.3.8: Anordnung der Moleküle in einer Elementarzelle von Cu(1R4)₂. Gezeigt sind alle Moleküle, die sich in einem Bereich -0.1a – 1.1a, -0.1b – 1.1b, -0.1c – 1.1c befinden.

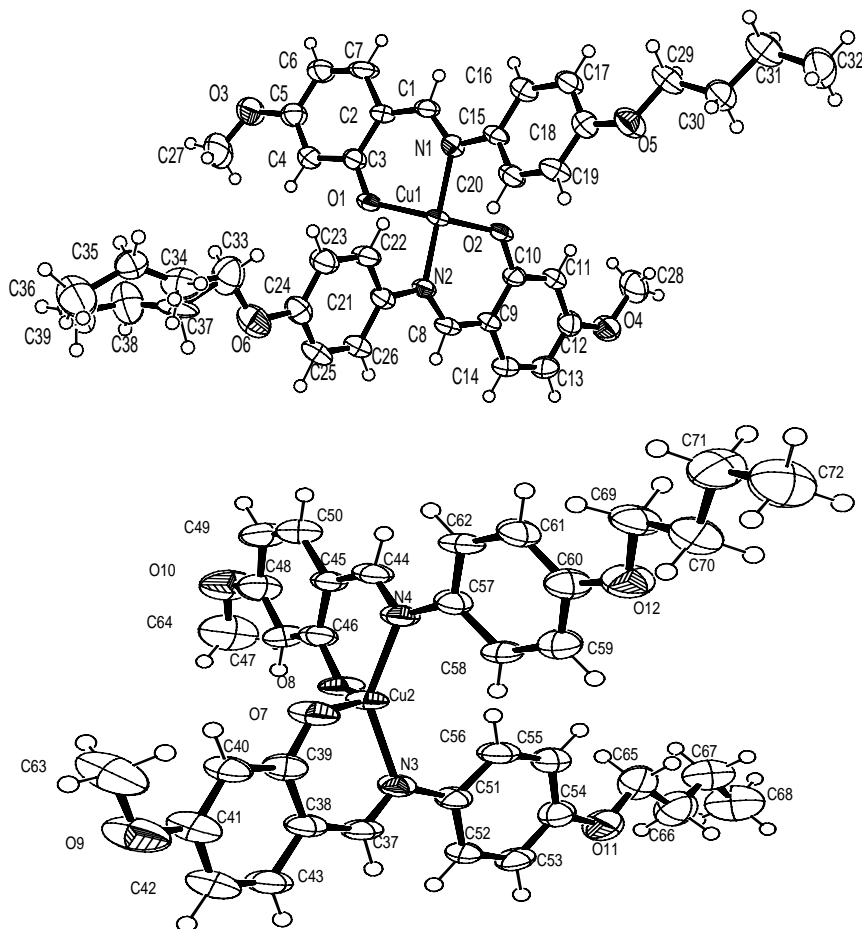


Abbildung 4.3.9: ORTEP-Ansichten der Molekülstrukturen der beiden kristallographisch unterschiedlichen Moleküle von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$.

4.3.5 Magnetische Eigenschaften der komplexierten Monomere

Mononukleare Kupfer(II)-Komplexe verhalten sich in aller Regel paramagnetisch, d.h. es finden keine magnetischen Wechselwirkungen statt. Nickel(II)-Schiff-Base-Komplexe liegen gewöhnlich in quadratisch planarer Geometrie vor. Quadratisch planar koordinierte d^8 -Ionen sind diamagnetisch. Quadratisch pyramidal oder oktaedrisch koordinierte Nickelionen sind dagegen paramagnetisch. In diesen Fällen kann die Messung des magnetischen Momentes Aufschluss über die vorliegende Koordinationsgeometrie und damit zusammenhängend über die Reinheit der Probe geben. Bei den Seltenerdkomplexen ist das magnetische Moment pro Metallion praktisch temperatur- und druckunabhängig und vor allem unabhängig von der chemischen Struktur der Verbindung. Aus der Berechnung des Molekulargewichtes pro Metall sind Rückschlüsse über die Anzahl und Art der Liganden möglich.

In Tabelle 4.12 sind die magnetischen Daten bei Raumtemperatur zusammengefasst.

Verbindung	Molmasse	χ_{dia} [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	Metallgehalt [%]*
Cu(1R4) ₂	660.27	372,8	1429	1.85	n.b.
Cu(M6R6) ₂	1024.79	650.6	1392	1.83	n.b.
Cu(M6R8) ₂	1080.91	697.8	1586	1.95	102
Cu(M6R10) ₂	1137.02	745.0	1408	1.84	n.b.
Cu(M6R12) ₂	1193.12	792.2	1504	1.90	105
Cu(M6R14n) ₂	1217.22	830.2	1493	1.89	92
Ni(M6R6) ₂	1024.79	650.6	0	0	n.b.
Ni(M6R12) ₂	1193.12	792.2	1179	1.68	n.b.
Er(M6R6) ₂ Cl ₂	1199.41	704.9	25864	7.85 (9.57)	70
Dy(M6R12) ₃	1858.87	1190.8	38832	9.62 (10.63)	n.b.

n.b.: nicht bestimmt, * bezieht sich auf die links angegebene Summenformel und Molmasse

Tabelle 4.12: Magnetische Daten der Monomerkomplexe bei Raumtemperatur

Die magnetischen Momente der Kupfer-Komplexe liegen alle im erwarteten Bereich. Zum Vergleich mit den Daten der Kupfer-Polymerkomplexe wurde die Suszeptibilität der Verbindung Cu(M6R12)₂ temperaturabhängig gemessen. Wie in Abbildung 4.3.10 zu sehen ist, liegt Curie-Weiss-Verhalten vor (μ_{eff} ändert sich nur geringfügig mit T). Die Ergebnisse der Anpassung an Gleichung 2.1.8 sind in Tabelle 4.16 aufgenommen.

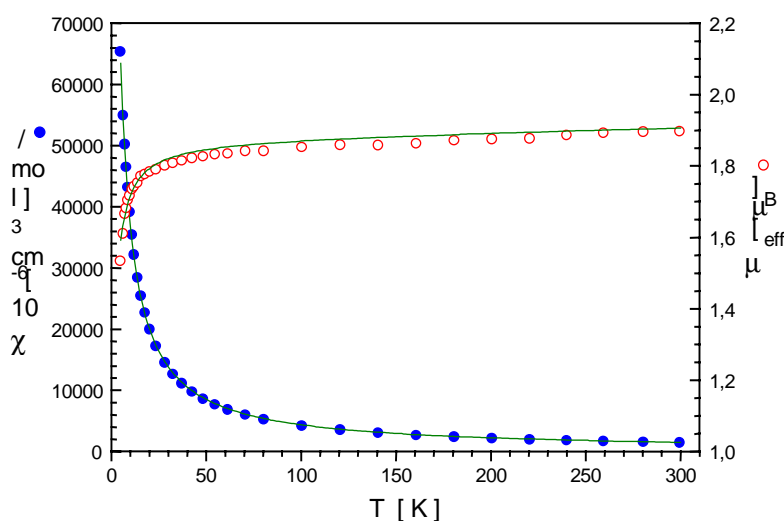


Abbildung 4.3.10: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von Cu(M6R12)₂. Durchgezogene Linie: beste Anpassung mit $g = 2.165$ und $\Theta = -1.94$ K.

Weniger einheitlich ist das magnetische Verhalten der Nickel-Komplexe. Während sich das stöchiometrisch vorliegende $\text{Ni}(\text{M6R6})_2$ erwartungsgemäß diamagnetisch verhält, besitzt $\text{Ni}(\text{M6R12})_2$ ein effektives magnetisches Moment, das zwischen dem diamagnetischen ($\mu_{\text{eff}} = 0$) und dem paramagnetischen Wert ($S = 1$, $g = 2.2 \Rightarrow \mu_{\text{eff}} = 3.11 \mu_{\text{B}}$) liegt. Da bei $\text{Ni}(\text{M6R12})_2$ die Elementaranalyse eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dieser Summenformel zeigt, ist als Erklärung für diesen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1.68 \mu_{\text{B}}$ auch eine thermodynamisch bedingte Umwandlung von einer quadratisch-planaren diamagnetischen in eine tetraedrische paramagnetische Form, wie sie auch von Griesar *et al.* beschrieben wurde [Gri94], denkbar.

Bei den Seltenerd-Komplexen sollten die magnetischen Daten im Zusammenhang mit den Elementaranalysen Aufklärung über die Zusammensetzung der Probe bringen. Im Falle von $\text{Dy}(\text{M6R12})_3$ bestätigt das gemessene effektive magnetische Moment in etwa die aus der C,H,N-Analyse abgeleitete ungewöhnliche Summenformel mit drei Schiff-Base-Liganden ohne zusätzliche anionische Liganden (Die Analyse ist allerdings recht unempfindlich gegenüber zusätzlichen Wasserliganden). Normalerweise ist die Koordinationszahl der Lanthanoidionen größer als 6, die Kristallstrukturanalyse eines vergleichbaren flüssigkristallinen Schiff-Base-Dysprosium-Komplexes ergab die Koordinationszahl 9, wobei jeweils drei Nitratanionen als zweizählige Liganden fungieren, während vom Salicylaldimin-Liganden nur der phenolische Sauerstoff koordiniert ist [Bin00]. Das Proton des Phenols ist dabei an das Iminostickstoffatom gewandert, der Ligand selbst bleibt neutral. Abbildung 4.3.11 zeigt eine schematische Abbildung der gefundenen Struktur.

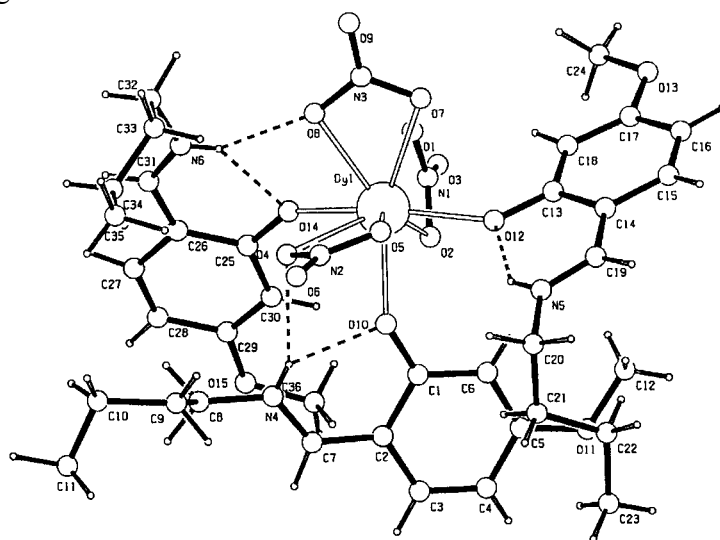


Abbildung 4.3.11: Kristallstruktur des Komplexes $\text{Dy}(\text{L}^1\text{H})_3(\text{NO}_3)_3$ [Bin00].

Weder $\text{Dy}(\text{M6R12})_3$ noch $\text{Er}(\text{M6R6})_2\text{Cl}_2$ geben Hinweise auf eine vergleichbare Struktur. Bei $\text{Er}(\text{M6R6})_2\text{Cl}_2$ widerspricht die gemessene Suszeptibilität dieser aus dem

Massenspektrum abgeleiteten Summenformel. Das gemessene magnetische Moment ist viel niedriger. Eine Metallgehaltsanalyse ergab statt der erwarteten 13.95 % nur 9.7 % Erbium, was sehr gut mit den magnetischen Daten übereinstimmt. Eine Summenformel, die allen analytischen Daten entspricht, wäre $\text{Er}(\text{M6R6})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Abgesehen von sterischen Problemen würde in diesem Falle bei Annahme einer gleichen Koordination von M6R6 wie in Abb. 4.3.8 gezeigt ebenfalls die Koordinationszahl 9 erreicht.

4.3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Da Strukturuntersuchungen zur detaillierten Festlegung der Geometrie an amorphen oder polymeren Materialien mit den üblichen Röntgenbeugungsmethoden nicht möglich sind, wurde im Rahmen des Projektes erstmals versucht, strukturelle Fragestellungen an metallhaltigen polymeren Materialien mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu klären. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Informationen über die Koordinationszahl, die Art der koordinierten Atome und deren Abstände zum Metallzentrum zu ermitteln.

Die Kristallstrukturdaten von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ und $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ (Kap. 4.3.4 und 4.3.5) wurden verwendet, um mit Hilfe der Programme ATOMS 2.46b und FEFF 7.0 deren Röntgenabsorptionsspektren zu simulieren. EXAFS-Messungen an einigen monomeren Kupfer(II)-Komplexen wurden vor allem aus dem Grund durchgeführt, um die Güte der simulierten Spektren zu überprüfen. Die aus diesen Simulationen gewonnenen Phasen- und Amplitudenfunktionen dienten wiederum als Basis für die Anpassungen der experimentellen Daten der restlichen monomeren Komplexe sowie der Kupfer-Polymerkomplexe (s. Tab. 4.18) an die EXAFS-Gleichung 2.5.6.

In den Abbildungen 4.3.12 und 4.3.13 sind die mit k^3 gewichteten simulierten EXAFS-Spektren sowie die bei 14 K bzw. 300 K gemessenen Spektren gezeigt.

Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Kurvenverläufen ist im Fall von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$ passabel und im Fall von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ gut, insbesondere im entscheidenden Bereich zwischen 4 und 12 \AA^{-1} . Bedingt durch die schwierige Probenpräparation und das ungünstige Verhältnis zwischen Absorbern und Streukörpern ist die experimentelle Amplitudenfunktion weit stärker gedämpft als die simulierte.

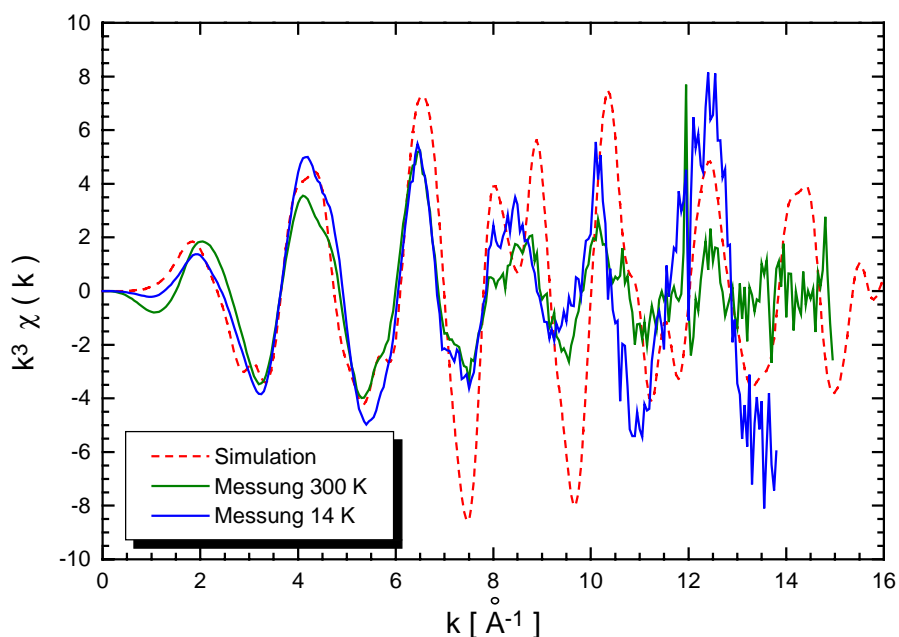


Abbildung 4.3.12: Vergleich der Simulation mit den gemessenen EXAFS-Spektren von $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$

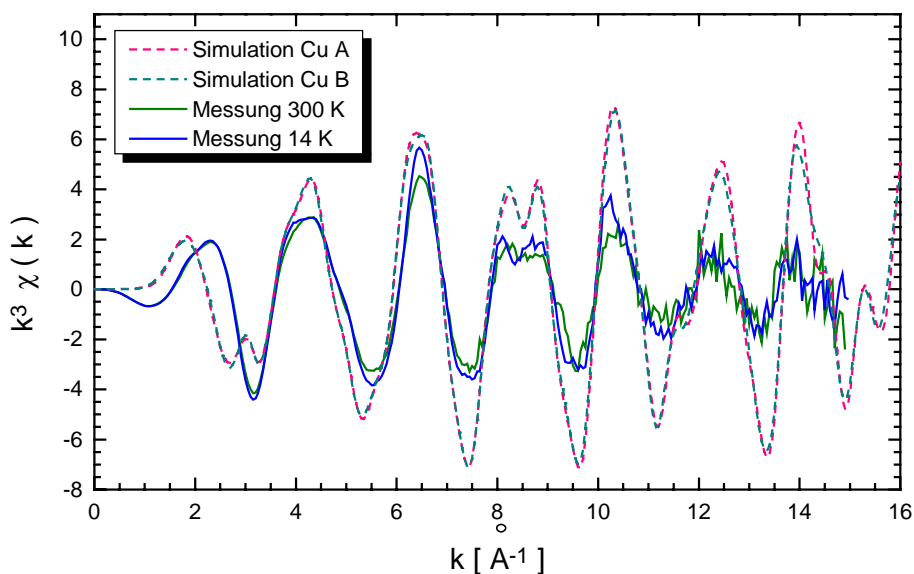


Abbildung 4.3.13: Gemessene EXAFS-Spektren von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ und Simulationen der Spektren der beiden kristallographisch unterschiedlichen Kupfer-Plätze.

Aus den simulierten Spektren wird deutlich, dass kleinste strukturelle Änderungen das Aussehen von $\chi(k)$ verändern. Der in Abbildung 4.3.14 gezeigte Vergleich der simulierten Spektren beider Komplexe, die sich nur im Diederwinkel wesentlich unterscheiden, macht dies besonders deutlich. Selbst die minimalen Unterschiede der

beiden Molekülplätze in $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ führen zu sichtbaren Unterschieden in den Spektren (vgl. Abb. 4.3.13).

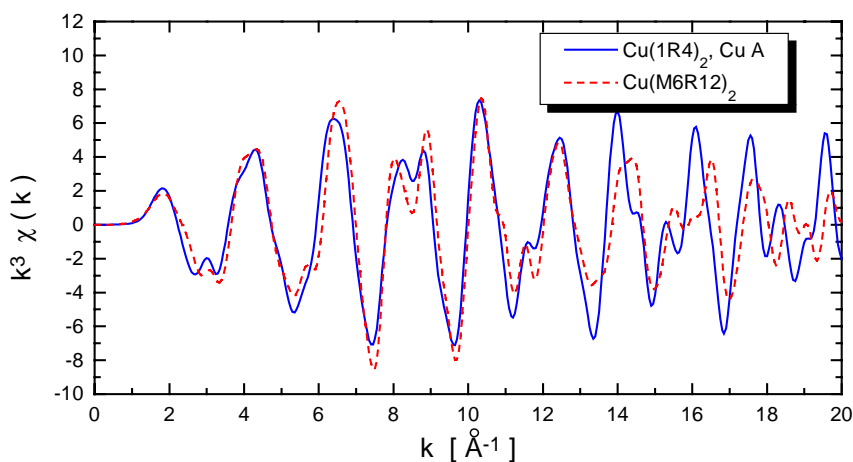


Abbildung 4.3.14: Vergleich der simulierten EXAFS-Spektren von $\text{Cu}(\text{1R4})_2$ und $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$.

In Abbildung 4.3.15 ist als Beispiel die Fourier-Transformierte der EXAFS-Funktion von $\text{Cu}(\text{M6R14})_2$ bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

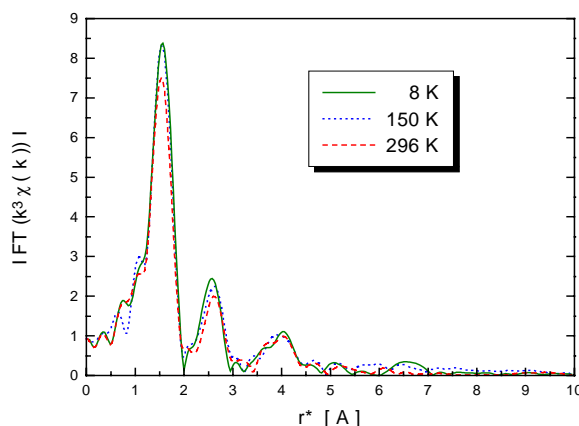


Abbildung 4.3.15: Fourier-Transformierte von $\text{Cu}(\text{M6R14n})_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

Unter Zuhilfenahme des Programms FEFFIT war es für alle monomeren Kupfer(II)-Komplexe möglich, die erste Koordinationsschale anzupassen. Tabelle 4.13 zeigt die besten Fit-Parameter unter Verwendung der allgemeinen EXAFS-Gleichung (Gl. 2.5.6). Dabei ist $r(\text{X})$ der Abstand zwischen dem Kupferzentrum und dem Rückstreuer X, $\sigma(\text{X})$ der Debye-Waller-Faktor der Atome X und R der mittlere Fehler der Anpassung (eine weitere nicht aufgeführte Variable ist Energie der Absorptionskante E_0). Da die Koordinationszahl N mit dem Reduktionsfaktor $S_i(k)$ korreliert ist ($N \cdot S_i(k) = \text{konst.}$), wurde letzterer auf 0.8 fixiert, um die Anzahl der Parameter während der Anpassung zu

minimieren. Alternativ kann auch N auf 4 fixiert werden und $S_i(k)$ variabel bleiben. Generell ist die Koordinationszahl N der einzelnen Schalen dadurch nur sehr ungenau bestimmbar ($\Delta N = \pm 1.0$), so dass für die endgültige Bestimmung der $r(X)$ diese auf $N = 4$ festgesetzt wurde.

	N^*	$r(O) [\text{\AA}]$	$r(N) [\text{\AA}]$	$\sigma(O)$	$\sigma(N)$	R
Cu(M6R8)₂	3.86(0.42)	1.87(2)	1.99(3)	0.0007(23)	0.0042(25)	0.12 %
Cu(M6R12)₂	4.88(0.84)	1.89(4)	1.99(4)	0.0109(36)	0.0036(12)	1.47 %
Cu(M6R14n)₂	4.02(0.58)	1.89(2)	2.01(3)	0.0005(36)	0.0000(47)	0.33 %
Cu(1R4)₂	3.69(0.36)	1.88(4)	1.98(4)	0.0061(13)	0.0024(8)	0.84 %

* Bezogen auf einen fixierten Wert für $S_i(k)$ von 0.8

Tabelle 4.13: Ergebnisse der Anpassungen von Gl. 2.5.6 an die experimentellen $\chi(k)$ -Daten der ersten Koordinationsschale

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass jedes Kupferzentrum von zwei Schiff-Base-Einheiten komplexiert ist. Bezüglich der Metall-Ligand-Abstände ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den Daten der Kristallstrukturanalyse. Abbildung 4.3.16 zeigt exemplarisch die experimentellen und berechneten Verläufe der Fourier-Transformierten und der fouriergefilterten EXAFS-Spektren der ersten Koordinationsschale von Cu(1R4)₂. Eine Analyse der weiteren Schalen ist aufgrund der komplizierten Struktur weder möglich noch zweckdienlich.

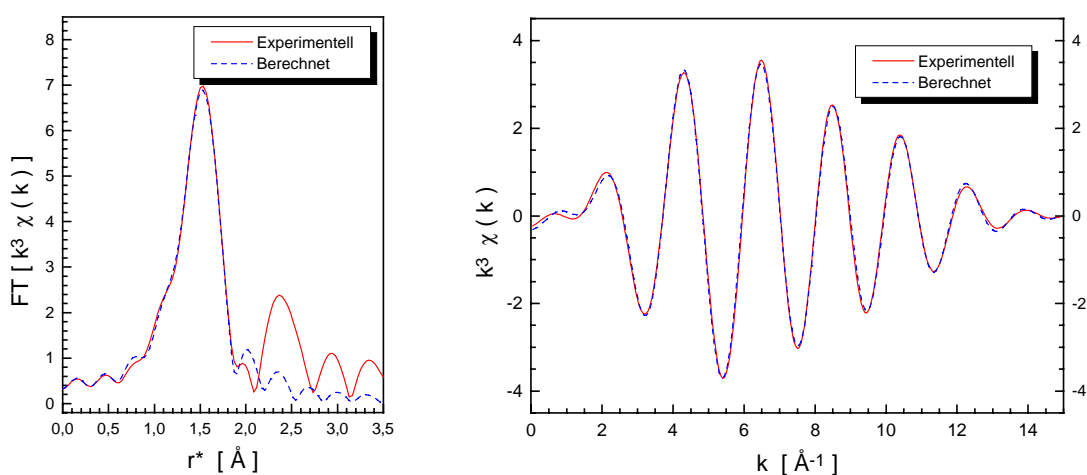


Abbildung 4.3.16: Anpassung der 1. Koordinationsschale von Cu(1R4)₂: Links: Fourier-Transformierte bei 300 K; rechts: fouriergefilterte EXAFS-Funktion des 1. Peaks; jeweils experimentell und berechnet.

4.4 Synthese und Charakterisierung der Kupfer-Polymere

4.4.1 Synthese und analytisch-spektroskopische Charakterisierung der Kupfer-Polymere

Die Komplexierung von Metallionen mit polymeren Liganden ist deutlich schwieriger als mit vergleichbaren niedermolekularen Liganden. Einer der Hauptgründe dafür ist in der sterischen Behinderung durch das Polymer zu sehen. Es ist für das Metallion mit seiner Solvathülle meist sehr schwierig, einen Weg durch das Polymerknäuel zu den Koordinationsstellen zu finden. Die mit der Komplexierung einhergehende Quervernetzung erschwert diesen Prozess weiter, so dass in den bisher in der Literatur beschriebenen Polymer-Metall-Komplexen der Typen c und h, Abb. 2.4.2, der Metallierungsgrad oft sehr niedrig ist. Hanabusa [Han92] erhielt z.B. bei seinen Diketon-Seitenkettenpolymeren einen Metallierungsgrad von 4 - 50 % Cu, 11 - 75 % Ni und 17 - 70 % Co. Campillos nennt bei seinen Cu(II)-Schiff-Base-Seitenkettenpolymeren eine Metallinkorporations-rate von 5 - 65 % [Cam96]. Bei Alonso und Puertolas waren 45 - 64 % der möglichen Koordinationsstellen in ihren Cu(II)-Schiff-Base-Polymeren des Typs c komplexiert [Alo94, Pue97]. Lediglich die von Soto *et al.* synthetisierten Cu(II) und Fe(III)-Schiff-Base-Seitenkettenpolymere des auch in dieser Arbeit verwendeten Typs erzielten Metallierungsgrade von über 90 % [Haa95a, Sot98a]. Elementaranalyse, Metallgehaltsbestimmung und magnetische Charakterisierung zeigen eindeutig, dass die hier beschriebenen Kupfer-Polymere einen Metallierungsgrad von annähernd 100 % erreichen (s. Tab. 4.17) und damit in dieser Hinsicht herausragend sind.

Ein Problem der Synthese ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels. Beide Edukte - metallfreies Polymer sowie das Metallsalz - sollten darin löslich sein, das Metallopolymer nach Möglichkeit jedoch nicht. Die Löslichkeit der Kupfersalze in organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol oder Chloroform, in denen das Polymer gut löslich ist, ist so gering, dass diese als Reaktionsmedien ausscheiden. Lediglich 1,4-Dioxan erfüllt die gestellten Bedingungen befriedigend. Um zu vermeiden, dass größere Mengen Eduktsalz durch das porenreiche Metallopolymer mit ausgefällt werden, wurde die Reaktionsmischung nach dem Abdestillieren der größten Menge Dioxan mit reichlich Methanol versetzt und erhitzt, so dass nicht umgesetztes Metallsalz in der Methanollösung verbleiben sollte.

Für analytische und anwendungstechnische Belange ist es von großem Nachteil, dass Metallopolymere - und insbesondere solche mit Quervernetzung - gewöhnlich vollkommen unlöslich oder nur partiell löslich sind. Die synthetisierten Kupfer-

Polymere sind dagegen in erwärmten Toluol komplett löslich. Von großem Nachteil bei der Charakterisierung der Substanzen erwies sich auch ihre enorme elektrostatische Aufladung, die teilweise sogar das Abfüllen in Probenbehälter zur Analytik unmöglich machte.

Neben der Elementaranalyse wurde insbesondere die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung angewandt. Die wichtigsten Bandenlagen im Bereich $2000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Wesentlich schwieriger ist eine Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen, die im Bereich $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten sind. Tabelle 4.14 gibt einen Überblick. Die Banden bei ~ 615 und $\sim 565 \text{ cm}^{-1}$ können als Kupfer-Sauerstoff-Streckschwingungen interpretiert werden. Die Kupfer-Stickstoff-Streckschwingungen liegen gewöhnlich bei deutlich kleineren Wellenzahlen ($400\text{-}410 \text{ cm}^{-1}$, [Per73]).

	Bandenlagen in cm^{-1}								
monomere Liganden		641-651		584-591		528-536		461-465	
polymere Liganden		648-651		584-591		528-540		462-466	
Cu-Monomer-Komplexe	662-671	642-645	613-621		558-567	541-543	504-508	467-468	407-417
Cu-Polymer-Komplexe	659-662	642-644	612-614		563-567	534-540	502-506	462-468	402-412

Tabelle 4.14: Charakteristische IR-Schwingungsbanden im Fingerprintbereich

Die Kupfer-Polymere zeigen weder im DSC-Thermogramm noch unter dem Polarisationsmikroskop sichtbare Phasenübergänge. Bis 260°C zeigen sich keine flüssigkristallinen Phasen. Bei etwa 160°C ist eine leichte Veränderung der Probe von einem strukturierten amorphen Material zu einem glasartigen amorphen Material zu beobachten. Beim Abkühlen erstarren sie zu einer glasartigen Masse. Herstellungsbedingt existieren in diesem Material keine größeren geordneten Bereiche. Dass die Substanzklasse dennoch potentiell flüssigkristalline Eigenschaften besitzt, zeigt sich bei der lichtinduzierten Polymerisation der Monomerkomplexe unter dem Polarisationsmikroskop. Hier liegen die Moleküle vor der Polymerisierung in einer geordneten Phase vor, die sie auch nachher beibehalten. Es sind bis 170°C typische smektische Texturen sichtbar. Das Phasenverhalten der Proben ähnelt damit dem von Soto *et al.* für CuPM6R8 geschilderten [Sot96].

4.4.2 Magnetische Eigenschaften der Kupfer-Polymere

Von allen synthetisierten Metallopolymeren (s. Kap. 4.4 – 4.7) wurde das effektive magnetische Moment bei Raumtemperatur bestimmt. Da die magnetische Suszeptibilität direkt proportional der Molmasse ist und die molare Suszeptibilität für die verwendeten Metallionen relativ festgelegte Werte besitzt, können solche magnetischen Messungen sehr gut zur Strukturaufklärung verwendet werden. Insbesondere bei den Seltenerd-Komplexen kommen keine größeren Abweichungen vom Theoriewert vor, so daß mit dieser Methode die effektive Molmasse pro Metallion recht exakt bestimmt werden kann. Vergleiche mit den berechneten Molmassen für verschiedene Strukturmodelle sollten demnach Aufschluss über die tatsächliche Zusammensetzung der Probe liefern. Temperaturabhängige Messungen nach der Faraday-Methode wurden an fast allen Proben durchgeführt. Prinzipiell waren keine größeren Abweichungen vom Curie'schen Gesetz zu erwarten. In einigen Fällen, in denen dies dennoch der Fall war, wurden zur Überprüfung auch AC-Suszeptibilitäts- sowie Magnetisierungsmessungen vorgenommen.

Kupfer(II)-Schiff-Base-Komplexe zeigen gewöhnlich ein Curie-Weiss-Verhalten (Gl. 2.1.8) der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität mit kleinen Werten für die Weiss-Konstante Θ [Haa95a]. Abweichungen sind nur dann zu erwarten, wenn verbrückende Liganden einen Superaustausch zu nahe benachbarten Kupferzentren ermöglichen. So zeigen Poly(*N*-salicylidenmethacrylsäurehydrazid) Kupfer(II)-Komplexe ein stark antiferromagnetisches Verhalten, da durch einen thermisch induzierten Vernetzungsprozess im Polymer dinukleare Cu(II)-Einheiten gebildet werden [Haa92, Haa93]. Soto und Griesar fanden für eine niedermolekulare Fraktion von CuPM6R8 eine starke antiferromagnetische Kopplung, die auch in der smektische Phase präsent ist [Haa94, Haa95a, Gri96, Sot96]. Dabei war es unerheblich, ob das Metallopolymer aus CuCl₂ oder Cu(OAc)₂ synthetisiert wurde. Abbildung 4.4.1 zeigt das magnetische Verhalten der aus Kupferacetat synthetisierten Probe.

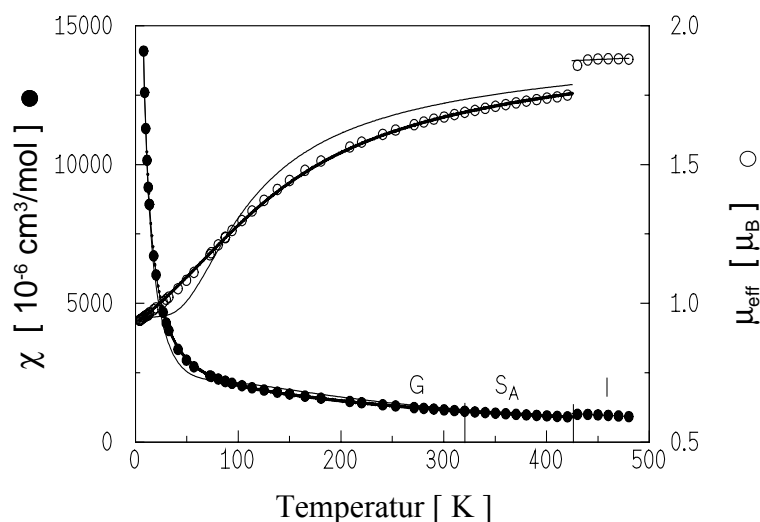


Abbildung 4.4.1: Temperaturabhängigkeit der berechneten und experimentellen molaren Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von CuPM6R8 aus Cu(OAc)₂ pro Cu(II)-Ion. Dünne Linie: Anpassung nach dem Dimer Modell [Gri96].

Da es sich hierbei eindeutig um eine Austauschwechselwirkung handelt, müssen verbrückende Elemente vorhanden sein, die nahe beieinanderliegende Kupferzentren verbinden. Aus dem relativ identischen Verhalten der aus Cu-Acetat und Cu-Chlorid hergestellten Proben schloss man, dass keine anorganischen Anionen diese Funktion übernehmen, und stellte daraufhin folgendes Strukturmodell auf:

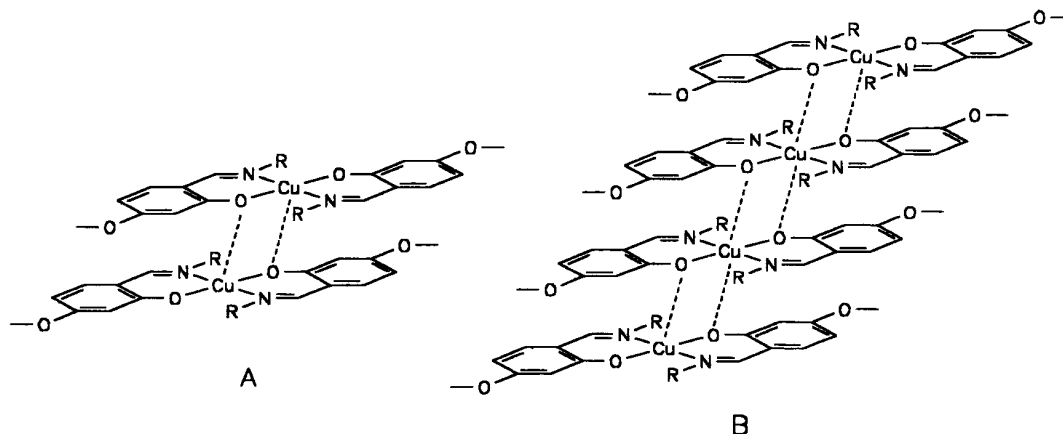


Abbildung 4.4.2: Mögliche Anordnungen der Chelateinheiten in den Kupfer-Metallopolymere nach [Gri96] mit dimeren (A) und kettenförmigen Strukturen (B).

Zwar wurden auch in der kristallinen Phase analoger Cu(II)-Salicylaldimin-Komplexe antiferromagnetische axiale Cu–O–Cu Wechselwirkungen beobachtet [Bev63], diese sind jedoch weitaus schwächer als im beschriebenen Fall und könnten durchaus

dipolaren Ursprungs sein. Das Strukturmodell wirft weitere Fragen auf, die im Rahmen dieser Arbeit nach Möglichkeit beantwortet werden sollten:

- Durch die koordinative Verknüpfung der Seitenketten sollten hochgeordnete Phasen entstehen. Für das Kupfer-Polymer wurde aber eine smektische A-Phase im Temperaturbereich von 86 - 155 °C gefunden.
- Da in den korrespondierenden monomeren Komplexen keine magnetischen Wechselwirkungen auftreten und keine axialen Liganden vorhanden sind, müssten die IR-Spektren von Monomer- und Polymerkomplexen im Bereich niedriger Wellenzahlen aufgrund der verzerrt oktaedrischen Koordination des Kupfers im Polymer deutliche Unterschiede aufweisen. Diese konnten jedoch nicht detektiert werden.
- Nach der Theorie der natürlichen magnetischen Orbitale [Kah85] befindet sich das ungepaarte Elektron des Kupfers im $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, welches bei der angenommenen Geometrie eindeutig auf die beiden Schiff-Base-Liganden zeigt. Dies bedeutet, dass die Spindichte im d_{z^2} -Orbital, welches für die Überlappung mit dem verbrückenden Sauerstoff des benachbarten Liganden verantwortlich ist - und damit den *pathway* des Superaustausches stellt - nahezu Null sein sollte. Ein Superaustausch sollte demnach gar nicht möglich sein.
- Von einigen Kupfer(II)-Salicylaldehyd-Komplexen ist bekannt, dass sie eine verzerrt quadratisch pyramidale Anordnung besitzen, wobei beide Schiff-Base-Liganden quadratisch planar koordinieren und sich zusätzlich ein phenolisches Sauerstoffatom von einem benachbarten Ligandenmolekül in axialer Position befindet [Pol88]. Der Cu–Cu-Abstand beträgt 3.44 Å, der Cu–O-Abstand 2.60 Å. Aus sterischen Gründen ist hier eine oktaedrische Koordination nicht möglich, der Abstand der zwei übereinander liegenden, aus den aromatischen Kernen gebildeten Ebenen wäre zu gering. Auch wenn das beobachtete magnetische Verhalten nur durch eine stark asymmetrische Sauerstoff-Einfachbrücke hervorgerufen werden sollte, müsste man mit strukturanalytischen Methoden - wie in diesem Falle der EXAFS-Spektroskopie - die benachbarten Kupferzentren nachweisen können.

Raumtemperaturmessungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigten im Falle der Monomerkomplexe die Elementaranalysen und Massenspektren. Die Werte für das effektive magnetische Moment liegen fast alle im theoretisch vorgegebenen Bereich von $1.8 - 1.9 \mu_B$ für ein Cu(II)-Ion mit $g = 2.10 - 2.20$ (s. Kap. 4.3.3). Die entsprechenden Werte für die Polymerkomplexe liegen ebenfalls nahe diesem Bereich, was nicht unbedingt für das Auftreten von starker antiferromagnetischer Kopplung spricht. Griesar *et al.* beobachteten ein magnetisches Moment bei Raumtemperatur von $1.55 \mu_B$. Tabelle 4.15 fasst die Ergebnisse der Messungen zusammen.

Verbindung	Molmasse	χ_{dia} [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_{B}]
CuPM6R8 (OAc)	1080.91	697.8	-/-	-/-
CuPM6R8 (Cl)	1080.91	697.8	1366	1.81
CuPM6R10 (Cl)	1137.02	745.0	1570	1.94
CuPM6R10 (OAc)	1137.02	745.0	1536	1.92
CuPM6R12 (Cl)	1193.12	792.2	1474	1.88
CuPM6R14n (OAc)	1217.22	830.2	1588	1.95
CuPM6R14n (Cl)	1217.22	830.2	1270	1.75

Tabelle 4.15: Magnetische Daten der Kupfer-Polymer-Komplexe bei Raumtemperatur. Die Werte von χ_{dia} basieren auf direkter Messung der diamagnetischen Suszeptibilität der metallfreien Polymere zzgl. der Inkremente für Metallionen und Anionen.

Die magnetischen Daten können auf der Basis unterschiedlicher Modelle interpretiert werden. Sind keine Austauschwechselwirkungen vorhanden, sollte eine Anpassung nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz (Gl. 4.4.3) möglich sein. Denkbar wären auch dimere Einheiten, die mit Hilfe der Bleaney-Bowers-Gleichung (Gl. 4.4.2, [Ble52]) zu beschreiben wären. Liegt eine lineare Kette mit $S = \frac{1}{2}$ Spinzentren vor, müsste eine gute Übereinstimmung mit nach der Bonner-Fisher-Gleichung (Gl.2.1.25) berechneten Werten vorliegen. In der Realität liegt wahrscheinlich eine Kombination aller drei Möglichkeiten vor, d.h. neben isolierten Kupferzentren sind sowohl Dimere als auch kurze Cu-L-Cu-L-Ketten in den Proben vorhanden. Die Gesamtsuszeptibilität χ (Gl. 4.4.1) ergibt sich demnach aus einer Addition der Produkte der Einzelsuszeptibilitäten der drei Strukturmöglichkeiten und ihren prozentualen Häufigkeiten. χ_{Kette} wird dabei durch Gl. 2.1.15 beschrieben.

$$\chi = (1 - x_{\text{mono}} - x_{\text{dim}}) \chi_{\text{Kette}} + x_{\text{dim}} \chi_{\text{dim}} + x_{\text{mono}} \chi_{\text{mono}} \quad (4.4.1)$$

$$\chi_{\text{dim}} = \frac{N_{\text{A}} g^2 \mu_{\text{B}}^2}{kT} \cdot \frac{\exp(2J / kT)}{1 + 3\exp(2J / kT)} \quad (4.4.2)$$

$$\chi_{\text{mono}} = \frac{N_{\text{A}} g^2 \mu_{\text{B}}^2}{4k(T - \theta)} \quad (4.4.3)$$

Bedingt durch die hohe Zahl an Variablen führt eine Anpassung nach Gl. 4.4.1 immer zum besten Ergebnis, leider auf Kosten der Aussagekraft der berechneten Parameter, da diese in starkem Maße miteinander korrelieren. Da bei den beobachteten geringen

Abweichungen vom paramagnetischen Verlauf der physikalische Wert der so erhaltenen Parameter bezweifelt werden muss, wird auf diese Ergebnisse nicht weiter eingegangen. In Tabelle 4.16 sind daher für jede Probe drei Parametersätze aufgeführt, die den besten Anpassungen an drei separierten Modelle entsprechen: Curie-Weiss-Verhalten (1. Zeile), nur monomere und dimere Kupfereinheiten (2. Zeile) und nur monomere Kupferzentren und lineare Kupfer-Ketten (3. Zeile).

	g	J (Kette) [cm ⁻¹]	J (Dimer) [cm ⁻¹]	x (mono) [%]	θ [K]	R*
Cu(M6R12) ₂	2.165	-	-	100	-1.94	24.7
	2.134	-	-1.87	14.8	-	20.8
	2.172	-1.35	-	16.4	-	23.7
CuPM6R8 (Cl)	2.098	-	-	100	-1.27	14.7
	2.065	-	-1.70	22.4	-	15.6
	2.101	-1.69	-	52.7	-	15.1
CuPM6R10 (Cl)	2.184	-	-	100	-3.0	46.1
	2.137	-	-8.4	71.9	-	31.6
	2.194	-7.6	-	64.6	-	35.5
CuPM6R10 (OAc)	2.193	-	-	100	-2.1	34.2
	2.158	-	-2.7	36.6	-	31.6
	2.196	-2.9	-	54.3	-	34.9
CuPM6R12 (Cl)	2.083	-	-	100	-3.2	33.0
	2.058	-	-10.5	70.7	-	26.8
	2.110	-9.2	-	64.7	-	28.4
CuPM6R14n (OAc)	2.186	-	-	100	-2.6	16.3
	2.161	-	-2.34	10.1	-	19.6
	2.195	-2.25	-	33.9	-	19.3
CuPM6R14n (Cl)	1.980	-	-	100	-2.4	19.7
	1.940	-	-3.4	46.6	-	14.6
	1.978	-1.5	-	15.5	-	17.9

* Berechnet nach Gl. 3.5.4

Tabelle 4.16: Ergebnisse der Anpassungen der magnetischen Daten der Kupfer(II)-Polymere an drei unterschiedliche Modelle: nur mononukleare Kupferzentren (Gl. 4.4.3), mononukleare und dinukleare Zentren (Gl. 4.4.2 + 4.4.3 ohne Θ) sowie eine Kombination von ungekoppelten und kettenförmig angeordneten Kupferzentren (Gl. 2.1.25 + Gl. 4.4.3 ohne Θ).

In den Abbildungen 4.4.3 - 4.4.8 sind die temperaturabhängigen magnetischen Messungen zusammengefasst. Die durchgezogenen Linien repräsentieren jeweils die besten Anpassungen nach dem Linear-Chain Modell, die gestrichelten Linien sind nach dem Dimer Modell berechnet, die gepunkteten Linien stehen für Anpassungen nach dem Curie-Weiss-Gesetz. Die besten Fitparameter sind jeweils in Tab. 4.16 aufgeführt.

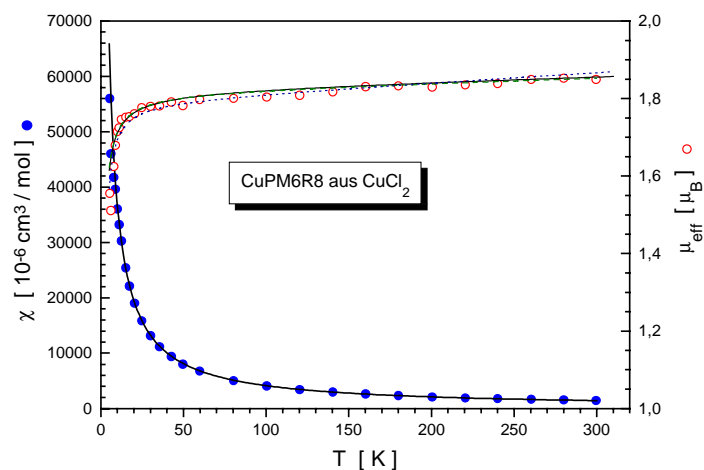


Abbildung 4.4.3: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R8-Cl

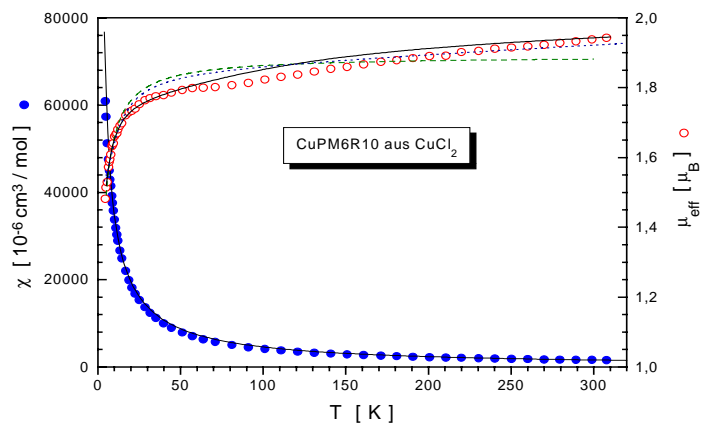


Abbildung 4.4.4: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R10-Cl

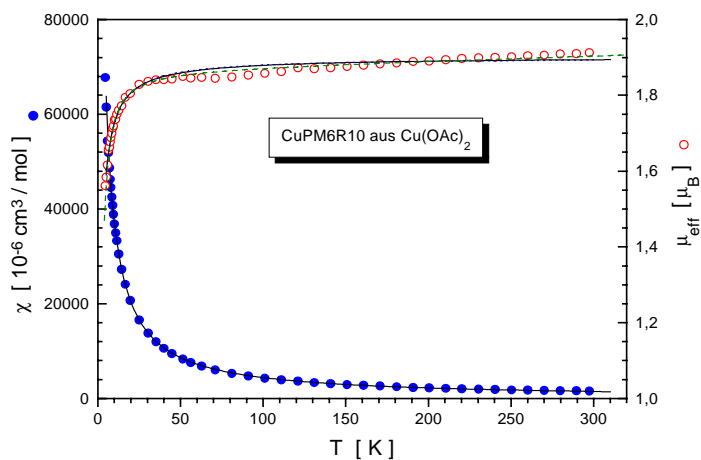


Abbildung 4.4.5: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R10-OAc

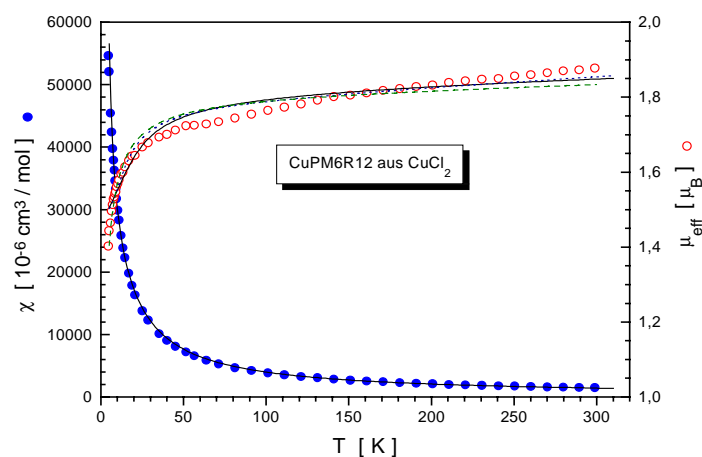


Abbildung 4.4.6: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R12-Cl

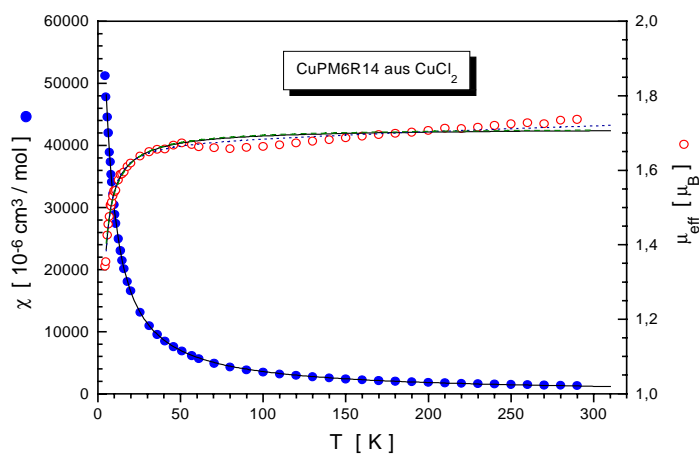


Abbildung 4.4.7: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R14-Cl

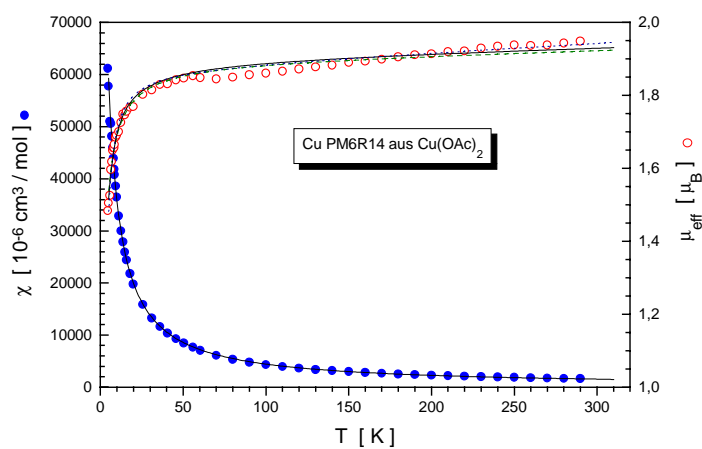


Abbildung 4.4.8: Magnetische Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von CuPM6R14-OAc

Aus den erhaltenen magnetischen Daten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die in der Literatur beschriebenen magnetischen Eigenschaften von CuPM6R8 sind nicht reproduzierbar. Auch eine zweite von den gleichen Autoren synthetisierte Probe, die im Rahmen dieser Arbeit magnetisch untersucht wurde, zeigt nicht das beschriebene Verhalten. Sie besitzt bei Raumtemperatur ein viel zu hohes magnetisches Moment (zu hoher Kupfergehalt) von $2.40 \mu_B$ pro Cu und eine deutlich geringere antiferro-magnetische Kopplung von ca. $J = -20 \text{ cm}^{-1}$. Eine Anpassung an Gleichung 4.4.1 war nicht erfolgreich.

Die neu synthetisierten Proben von CuPM6R8 zeigen ein komplett anderes Erscheinungsbild: Anstatt eines schwarzen Pulvers wurden große dünne braune Plättchen isoliert. CuPM6R8-OAc konnte leider aufgrund seiner enormen elektrostatischen Aufladung nicht magnetisch vermessen werden. Alle anderen kupferhaltigen Metallopolymere zeigen ein sich stark ähnelndes magnetisches Verhalten: Über einen weiten Temperaturbereich ist das effektive magnetische Moment nahezu konstant, lediglich bei tiefen Temperaturen ist ein leichter Abfall zu beobachten. Dieser Verlauf lässt sich – wie aus Tabelle 4.16 zu entnehmen ist – sowohl mit einem linearen Kettenmodell, mit der Bleaney-Bowers-Gleichung für dimere Kupferzentren als auch mit der Curie-Weiss-Gleichung sehr gut beschreiben. Eine eindeutige Strukturaussage ist somit anhand der magnetischen Messungen nicht möglich, dennoch spricht vieles dafür, dass hier ungekoppelte, paramagnetische Kupfer-Schiff-Base-Komplexe vorliegen. Dies zeigt insbesondere der Vergleich mit dem Monomerkomplex $\text{Cu}(\text{M6R12})_2$, dessen Struktur keine Austauschwechselwirkung ermöglicht. Auch die hier ermittelten Daten lassen sich bei ähnlichen magnetischen Parametern mit allen drei Modellen anpassen, realistisch ist in diesem Fall aber nur die Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz. Der geringe Abfall des magnetischen Momentes bei tiefen Temperaturen ist in allen Fällen vermutlich auf dipolare Wechselwirkungen der Kupferionen zurückzuführen.

Elementaranalysen (s. Kap. 3.2.4), Metallgehaltsbestimmungen und magnetische Messungen zeigen eindeutig, dass es hier erstmals gelungen ist, nahezu alle Koordinationsstellen eines Seitenkettenpolymers mit Metallionen zu besetzen. Alle Berechnungen basieren auf der Annahme, dass je zwei Seitenketten an ein Kupferatom koordiniert sind. Tabelle 4.17 vergleicht die Ergebnisse dieser drei analytischen Methoden.

Verbindung	χ (exp.) [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ (theo.) [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ (% vom Sollwert)*	C-Gehalt (% vom Sollw.)	% Cu (exp)	% Cu (theo)	% der Theorie
CuPM6R8-Cl	1366	1350-1500	94	95	4,5	5,88	77
CuPM6R10-Cl	1570	1350-1500	108	98	5,6	5,59	100
CuPM6R10-OAc	1536	1350-1500	106	99	5,6	5,59	100
CuPM6R12-Cl	1474	1350-1500	102	99	5,4	5,33	101
CuPM6R14-OAc	1588	1350-1500	110	98	6,3	5,22	121
CuPM6R14-Cl	1270	1350-1500	88	93	4,2	5,22	80

* bezogen auf einen Sollwert von $1450 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($g = 2.15$)

Tabelle 4.17: Vergleich der Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen mit denen der Elementaranalysen.

Hierbei muss angemerkt werden, dass die Sollwerte der Suszeptibilität relativ zu sehen sind. Die berechneten g-Faktoren (s. Tab. 4.16) liegen mit Ausnahme von CuPM6R14n aus CuCl₂ alle im Rahmen der üblicherweise für Kupferkomplexe publizierten Werte. Der Kupfergehalt von CuPM6R14n aus Cu(OAc)₂ ist deutlich zu hoch. Da diese Erhöhung in der C,H,N-Analyse und im Wert der magnetischen Suszeptibilität nur abgeschwächt zu beobachten ist, liegt höchstwahrscheinlich eine Verunreinigung mit dem stark antiferromagnetisch koppelnden Eduktsalz Kupferacetat vor.

Experimentell:	C 71.71	H 8.85	N 2.14	Cu 6.3
Berechnet Cu(Pol) ₂ :	C 73.02	H 8.94	N 2.30	Cu 5.22
Berechnet (Cu(Pol) ₂) ₄ Cu(OAc) ₂ :	C 71.34	H 8.74	N 2.22	Cu 6.29

Größere Abweichungen vom angenommenen Verhältnis Seitenkette zu Kupfer von 2:1 treten nur bei CuPM6R8-Cl und CuPM6R14-Cl auf. Bei letzterem deutet die Elementaranalyse auf eine Verunreinigung mit einer stickstoff- und wasserstoffreichen organischen Verbindung hin. Da gleichzeitig der C-Gehalt deutlich erniedrigt ist, muss außerdem noch eine erhebliche Menge an rein anorganischen Verbindungen in der Probe vorhanden sein. Die einzige stickstoffhaltige Verbindung während der Komplexierung ist Triethylamin, dass als schwacher Ligand nicht gegen Salicylaldimin konkurrieren kann und sich deshalb nicht in dem ausfallenden Feststoff befinden sollte. Eine endgültige Klärung der Zusammensetzung dieser Probe konnte nicht erfolgen.

4.4.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die EXAFS-Spektroskopie stellt eine geeignete Methode dar, das Strukturmodell (Abb. 4.4.2) für das antiferromagnetisch gekoppelte Metallopolymer CuPM6R8 [Haa94, Haa95a, Haa95b] zu verifizieren. Die direkte Sauerstoffverbrückung der Kupferzentren ohne anionische Brücken hätte einen Cu–Cu-Abstand von etwa 3.2–3.8 Å zur Folge. Da Kupfer ein wesentlich stärkerer Rückstreuer ist als Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff, sollte in der Fourier-Transformierten des EXAFS-Spektrums in diesem Abstandsbereich ein Peak zu finden sein, der eindeutig den ein bis zwei benachbarten Kupferatomen zuzuordnen ist. Eine einfache Simulation bestätigt diese Annahme. Ausgehend von der bekannten Struktur des monomeren Kupferkomplexes Cu(M6R12)₂ wurden im Abstand von 3.5 Å vom Kupferzentrum senkrecht zur Moleküllängsachse ein bzw. zwei alleinstehende Kupferatome eingefügt. Abbildung 4.4.9 verdeutlicht die Veränderung des EXAFS-Spektrums durch diese Operation.

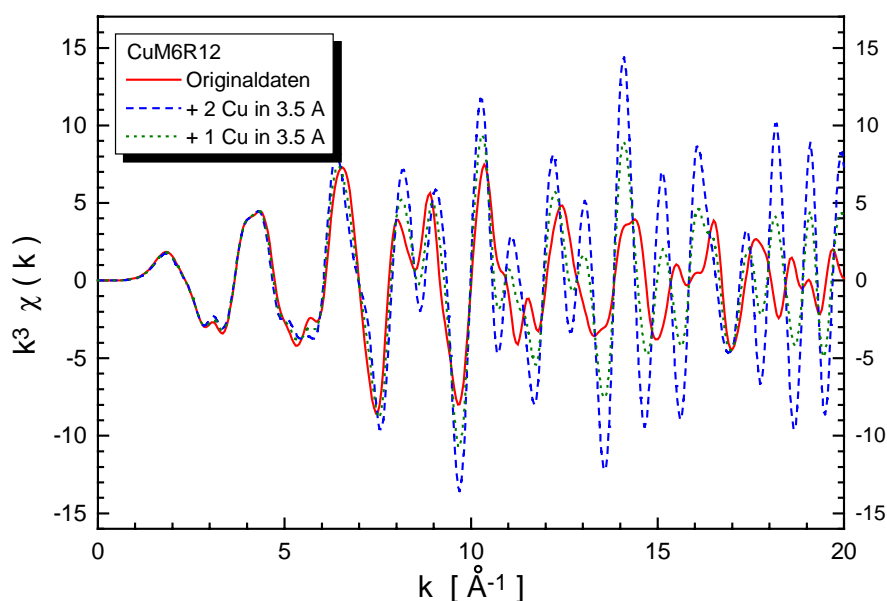


Abbildung 4.4.9: Simulation des EXAFS-Spektrums von Cu(M6R12)₂ mit zusätzlichen Kupferatomen in axialer Position und Vergleich mit der Simulation unter Verwendung der Originaldaten.

Aus dieser Simulation wird deutlich, dass es insbesondere im Bereich $> 10 \text{ Å}^{-1}$ zu deutlichen Veränderungen kommt, die selbst bei der schlechten Auflösung der experimentellen Spektren zu sehen sein sollten. Leider stand die Originalprobe, deren magnetische Eigenschaften veröffentlicht wurden, nicht mehr für EXAFS-Untersuchungen zur Verfügung. Alle neu synthetisierten Kupfer-Polymere sowie eine

ältere von Galyametdinov *et al.* synthetisierte Probe von CuPM6R8 zeigen dagegen keine maßgeblichen Unterschiede zu den Spektren der monomeren Komplexe. Für diese Proben ist daher auszuschließen, dass sich in einem Radius von 4 Å um das Kupferzentrum weitere Kupferatome befinden. Dieser Befund steht sehr gut im Einklang mit dem beobachteten magnetischen Verhalten dieser Verbindungen. Abbildung 4.4.10 vergleicht die EXAFS-Spektren aller untersuchten Kupfer-Polymere.

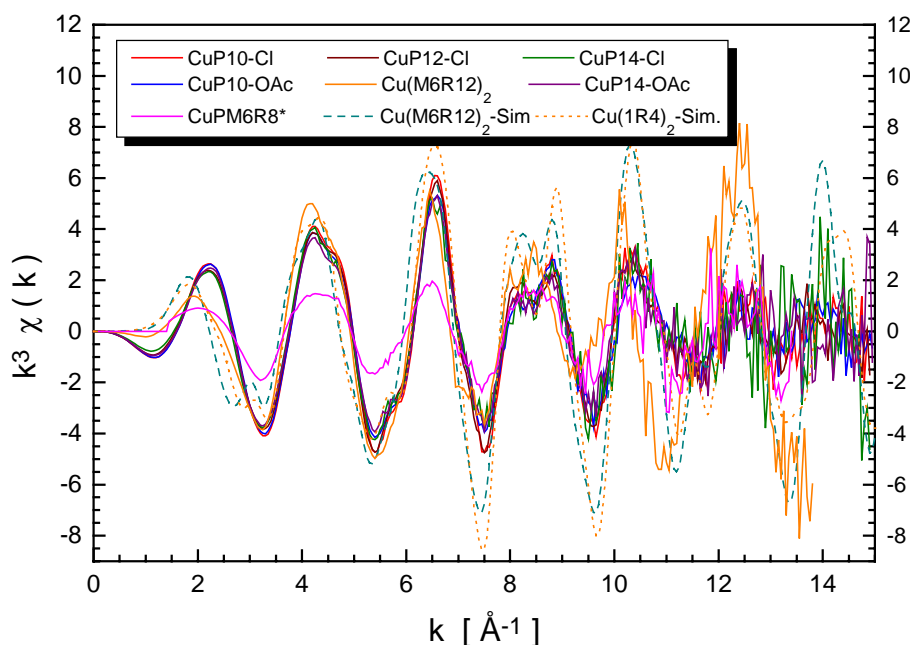


Abbildung 4.4.10: Vergleich der EXAFS-Spektren der synthetisierten Kupfer-Polymere, von Cu(M6R12)₂ sowie der simulierten Spektren von Cu(M6R12)₂ und Cu(1R4)₂. Bei CuPM6R8* handelt es sich um eine von Galyametdinov synthetisierte Probe.

Aus Abbildung 4.4.10 wird deutlich, dass alle untersuchten Kupfer-Polymere ein nahezu identisches EXAFS-Spektrum und daher auch eine identische Koordinationssphäre besitzen. Die Unterschiede zum experimentellen Spektrum von Cu(M6R12)₂ deuten auf einen im Vergleich zu dieser Verbindung veränderten Diederwinkel hin, vermutlich in Richtung einer mehr quadratisch-planaren Koordination.

In den Fourier-Transformierten ist jeweils nur der erste Peak betont, weitere Streupfade sind nicht aufgelöst. Insbesondere sind keine akzentuierten Peaks bei $r^* \sim 3$ Å zu sehen, welche bei benachbarten Kupferatomen zu erwarten wären.

Mit Hilfe des Programms FEFFIT konnten auch hier nach der für die monomeren Komplexe beschriebenen Methode Anpassungen an die ersten Koordinationsschalen erfolgen. Tabelle 4.18 zeigt die besten Fit-Parameter unter Verwendung der allgemeinen EXAFS-Gleichung (Gl. 2.5.6). In Abbildung 4.4.11 sind die experimentellen und berechneten Verläufe der Fourier-Transformierten und der fouriergefilterten EXAFS-Spektren der ersten Koordinationsschale von CuPM6R10-Cl gezeigt.

	N*	r (O) [Å]	r (N) [Å]	σ (O)	σ (N)	R
CuPM6R8	4.72(0.54)	1.91(6)	1.97(3)	0.0077(19)	0.0018(8)	0.80 %
CuPM6R10-Cl	4.20(0.37)	1.88(2)	1.99(2)	0.0049(9)	0.0043(9)	0.56 %
CuPM6R10-OAc	4.18(0.38)	1.88(2)	1.99(3)	0.0036(11)	0.0026(11)	0.73 %
CuPM6R12-Cl	4.19(0.62)	1.89(2)	2.01(3)	0.0055(17)	0.0029(12)	1.12 %
CuPM6R14-Cl	4.27(0.42)	1.88(3)	1.97(4)	0.0053(12)	0.0039(11)	0.91 %
CuPM6R14-OAc	3.74(0.55)	1.89(5)	1.99(5)	0.0040(16)	0.0021(13)	1.41 %

* Bezogen auf einen fixierten Wert für $S_0(k)$ von 0.8

Tabelle 4.18: Ergebnisse der Anpassungen von Gl. 2.5.6 an die experimentellen $\chi(k)$ -Daten der ersten Koordinationsschale

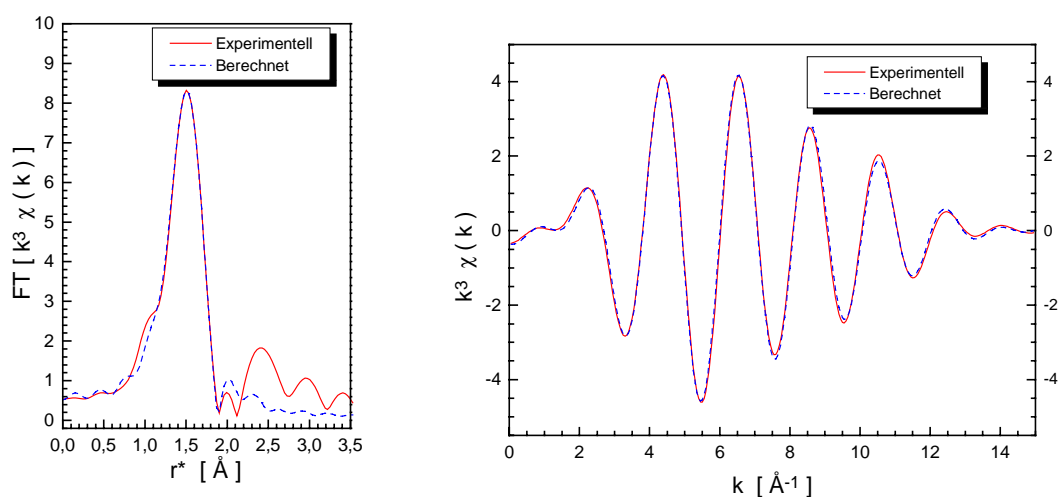


Abbildung 4.4.11: Anpassung der 1. Koordinationsschale von CuPM6R10-Cl: Links: Fourier-Transformierte bei 300 K; rechts: fouriergefilterte EXAFS-Funktion des 1. Peaks; jeweils experimentell und berechnet.

4.5 Synthese und Charakterisierung der Nickel-Polymere

Neben Kupfer- sind insbesondere mesogene Nickel-Polymere beschrieben worden [Han91, Han92, Car98]. Nickel(II)-Schiff-Base-Komplexe besitzen in aller Regel eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, die zur Ausbildung calamitischer Phasen besonders geeignet ist.

4.5.1 Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der Nickel-Polymere

Die Synthese der Nickel-Schiff-Base-Polymere verlief recht einheitlich. In fünf Fällen fiel das Produkt nach der Zugabe von Methanol zur Reaktionsmischung als gelbgrünes Pulver aus, in drei Fällen bildeten sich schwarzgrüne feste Brocken. Unter dem Lichtmikroskop zeigt sich jedoch, dass es sich hierbei um durchsichtige, gelbliche Gläser handelt (Abb. 4.5.1). In allen Fällen konnte die Elementaranalyse die erwartete Zusammensetzung von 2 Seitenketten pro Nickelzentrum nicht bestätigen, die Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind durchweg kleiner als berechnet, der Metallgehalt oft größer. Nimmt man an, dass neben den Schiff-Base-Einheiten auch noch Anionen und Wasser aus dem Ausgangssalz in der Struktur vorhanden sind, lässt sich immer eine Summenformel finden, die sehr gut mit den Messwerten übereinstimmt. Koordinierte Chlorid- oder Acetationen bedeuten allerdings, dass die Seitenkette als Neutralligand fungiert, was sehr ungewöhnlich erscheint.

Die Ergebnisse der Metallgehaltsanalysen sind in Tabelle 4.19 im Vergleich zu den magnetischen Daten aufgeführt.

Die IR-Spektren der Nickel-Polymere entsprechen denen der Kupfer-Polymere, es konnten keine Verschiebungen der Bandenlagen festgestellt werden, die mehr als 5 cm^{-1} betragen, (s. Tab. 4.26). Auffallend ist lediglich, dass eine Bande, die einer Nickel-Ligand-Schwingung zugeordnet wird, in den Polymer-Komplexen bei $614\text{-}619\text{ cm}^{-1}$ liegt, in beiden gemessenen Monomerkomplexen jedoch bei $627\text{-}628\text{ cm}^{-1}$ zu finden ist. In Tabelle 4.19 sind die diamagnetische Suszeptibilität, die Suszeptibilität und das magnetische Moment aller Verbindungen bei Raumtemperatur zusammengefasst. Der Vergleich der magnetischen Daten mit den Ergebnisse der Metallgehaltsanalyse ist in Tabelle 4.20 aufgeführt. Bei allen Nickel-Komplexen wurde der temperaturunabhängige Paramagnetismus auf $200 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3/\text{mol}$ fixiert.

Um zu prüfen, ob die interessanten magnetischen Eigenschaften (s. Kap. 4.5.2) synthetisch reproduzierbar sind, wurde die Synthese der Verbindung NiPM6R12-Cl mehrfach vorgenommen.

Verbindung	Molmasse	χ_{dia} [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_{B}]
NiPM6R6-OAc	1019.94	649.6	5052	3.48
NiPM6R6-Cl	1019.94	649.6	7615	4.27
NiPM6R8-Cl	1076.05	696.8	3961	3.08
NiPM6R10-Cl	1132.15	744.0	8626	4.55
NiPM6R12-Cl-a	1188.26	791.2	4722	3.37
NiPM6R12-Cl-b	1188.26	791.2	4079	3.13
NiPM6R12-OAc	1188.26	791.2	4730	3.37
NiPM6R14-Cl	1217.22	830.2	5630	3.67

Tabelle 4.19: Magnetische Daten der Nickel(II)-Polymer-Komplexe bei Raumtemperatur. Die Werte von χ_{dia} basieren auf direkter Messung der diamagnetischen Suszeptibilität der metallfreien Polymere zzgl. Inkremente für Metallionen und Anionen. Alle Werte beziehen sich auf die angegebene Molmasse, die einer Zusammensetzung von 2 Seitenketten pro Nickel entspricht.

Verbindung	χ (exp.) ^a [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ (theo) ^b [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	χ (% vom Sollwert) ^c	% Ni (exp)	% Ni ^a (theo)	% der Theorie
NiPM6R6-OAc	5052	3750-4820	115	6.6	5.75	115
NiPM6R6-Cl	7615	3750-4820	173	9.9	5.75	172
NiPM6R8-Cl	3961	3750-4820	90	5.3	5.45	97
NiPM6R10-Cl	8626	3750-4820	196	8.8	5.18	170
NiPM6R12-Cl-a	4722	3750-4820	107	5.4	4.94	109
NiPM6R12-Cl-b	4079	3750-4820	91	4.5	4.94	91
NiPM6R12-OAc	4730	3750-4820	107	5.0	4.94	101
NiPM6R14-Cl	5630	3750-4820	128	6.0	4.84	124

a) bezogen auf ein Verhältnis Seitenkette zu Ni von 2 : 1; b) $2.15 \leq g \leq 2.4$; c) für $g = 2.3$

Tabelle 4.20: Vergleich der magnetischen Daten mit der Metallgehaltsanalyse

Tabelle 4.20 zeigt, dass die Ergebnisse der Metallgehaltsanalyse sehr gut mit den magnetischen Ergebnissen übereinstimmen. Aus diesen Daten lässt sich das wahrscheinliche Verhältnis der 4 molekularen Untereinheiten Polymerseitenkette (SK), Nickel, Anion (Chlorid oder Acetat) und Kristallwasser der Proben und damit deren Zusammensetzung berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.21 zusammengefasst. Zu Vergleichszwecken wurden die für ein Verhältnis SK zu Ni von 2 : 1 berechneten C,H,N-Werte mit aufgeführt.

Verbindung	Verhältnis SK:Ni:Cl(OAc):H ₂ O		% C	% H	% N	% Ni
NiPM6R6-Cl:		Exp.	59.85	7.17	2.62	9.9
	2 : 1 : 0 : 0	Ber.	68.30	7.51	2.75	5.75
	2 : 2 : 1 : 3	Ber.	59.64	7.08	2.40	10.05
NiPM6R6-OAc:		Exp.	63.96	7.40	2.66	6.6
	3 : 2 : 2 : 2	Ber.	63.68	7.46	2.45	6.84
NiPM6R8-Cl:		Exp.	65.57	7.75	2.45	5.3
	2 : 1 : 0 : 0	Ber.	69.21	7.87	2.60	5.45
	2 : 1 : 1 : 1	Ber.	65.87	7.76	2.48	5.19
NiPM6R10-Cl:		Exp.	61.43	7.40	2.19	8.8
	2 : 1 : 0 : 0	Ber.	70.02	8.19	2.47	5.18
	1 : 1 : 1 : 1	Ber.	61.08	7.46	2.16	9.04
NiPM6R12-Cl a:		Exp.	68.92	8.37	2.31	5.4
	2 : 1 : 0 : 0	Ber.	70.76	8.48	2.36	4.94
	5 : 3 : 1 : 1	Ber.	68.84	8.32	2.29	5.77
NiPM6R12-Cl b:		Exp.	68.46	8.47	2.23	4.5
	2 : 1 : 1 : 0	Ber.	68.71	8.24	2.29	4.80
NiPM6R12-OAc:		Exp.	68.99	8.53	2.27	5.0
	19 : 10 : 5 : 10	Ber.	68.75	8.42	2.26	4.98
NiPM6R14-Cl:		Exp.	69.48	8.63	2.06	6.0
	2 : 1 : 0 : 0	Ber.	73.31	8.98	2.31	4.84
	3 : 2 : 1 : 2	Ber.	69.46	8.72	2.19	6.12

Tabelle 4.21: Anhand der Elementaranalysen berechnete Zusammensetzung der Proben

Es zeigt sich, dass in allen Fällen keine stöchiometrische Verbindung vorliegt. Die Anzahl der Seitenketten pro Nickelatom bewegt sich zwischen 1 und 2. Während in manchen Proben nahezu alle Nickelzentren von zwei Seitenketten koordiniert vorliegen, sind es in anderen Proben nur wenige Prozent. Ist nur ein Salicylaldiminligand komplexiert, wird die Koordinationssphäre des Ni(II)-Ions von Chlorid bzw. Acetat und Wasser aufgefüllt.

Ein Vergleich der Daten von NiPM6R12-Cl a und -Cl b bestätigt, dass die Synthese der Metallopolymere nicht vollständig reproduzierbar ist. Die (magnetischen) Eigenschaften der Produkte sind jedoch in den Grundzügen identisch.

Alle synthetisierten Nickel-Polymere weisen keine flüssigkristallinen Eigenschaften auf. Die als amorphe Pulver oder Gläser vorliegenden Proben zeigen bis 260 °C keine Phasenübergänge (auch kein Schmelzverhalten), bei 240 °C beginnt sich das Material zu zersetzen.

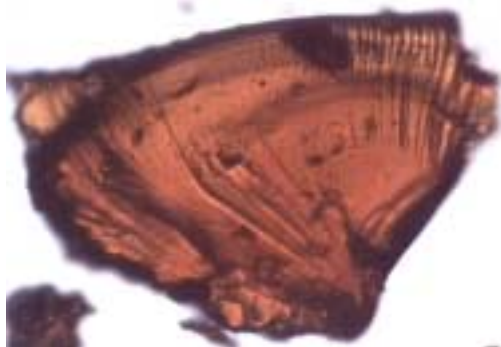


Abbildung 4.5.1: Probe von NiPM6R6-OAc bei 220 °C unter dem Lichtmikroskop

4.5.2 Magnetische Eigenschaften der Nickel-Polymere

Die magnetischen Messungen bei Raumtemperatur zeigen eindeutig, dass kein quadratisch planar koordiniertes Nickel vorliegt. Da sich alle Proben paramagnetisch verhalten und die Werte der Suszeptibilität mit dem analytisch bestimmten Metallgehalt übereinstimmen (vgl. Tabelle 4.20), ist vielmehr davon auszugehen, dass im Polymer ausschließlich fünf- bzw. sechsfach koordinierte paramagnetische Nickel(II)-Ionen vorliegen. Die ermittelten Verhältnisse von Nickel zu Seitenkette zu Anion lassen Spielraum für einige interessante strukturelle Möglichkeiten. Bei einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 ist eine Dimerisierung über Chloro- bzw. Acetatbrücken denkbar (Abb. 4.5.2A), ein Verhältnis von 2 : 1 : 1 läßt auch eine –Ni–Cl–Ni–Cl–Kette möglich erscheinen (Abb. 4.5.2B). Das Wasser (vgl. Tab. 4.21) liegt in allen Fällen nicht komplexiert sondern als Kristallwasser vor.

Beide Modelle gehen mit magnetischen Austauscheffekten einher, so dass zur Überprüfung aller acht synthetisierten Proben die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität im Bereich von 4.5 bis 320 K untersucht wurde. Die jeweiligen Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes sind in den Abbildungen 4.5.3 - 4.5.9 gezeigt.

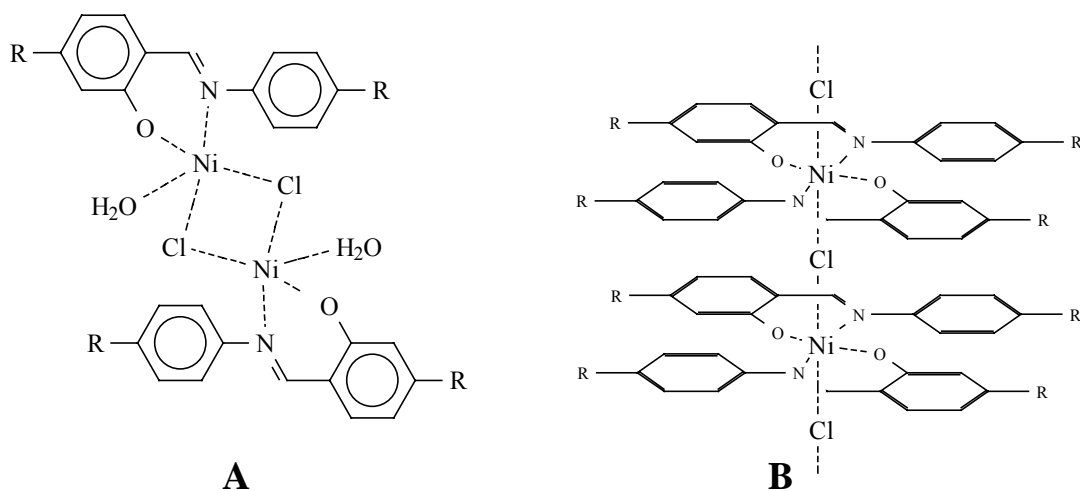


Abbildung 4.5.2: Strukturmodelle der Nickel-Polymer-Komplexe

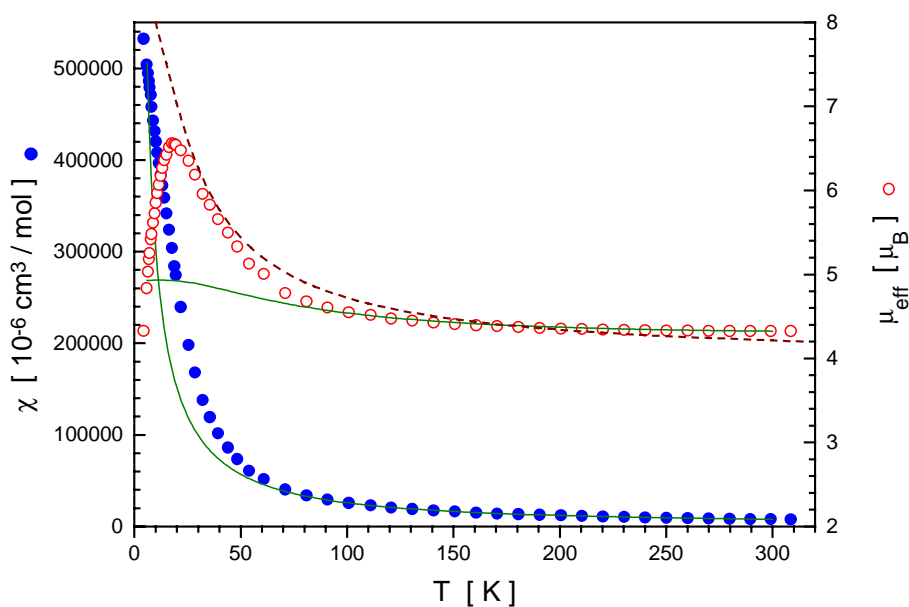


Abbildung 4.5.3: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R6-Cl. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

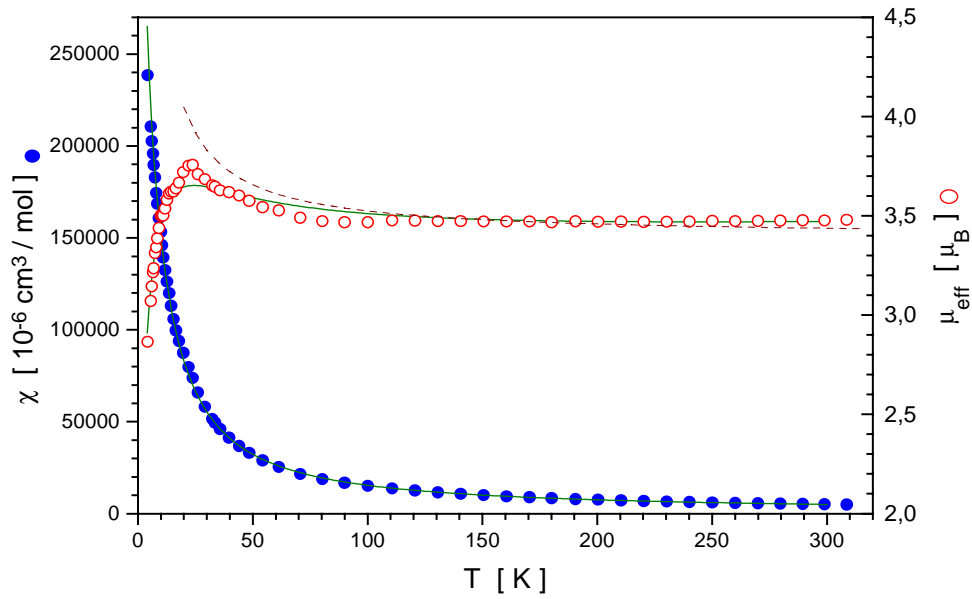


Abbildung 4.5.4: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R6-OAc. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

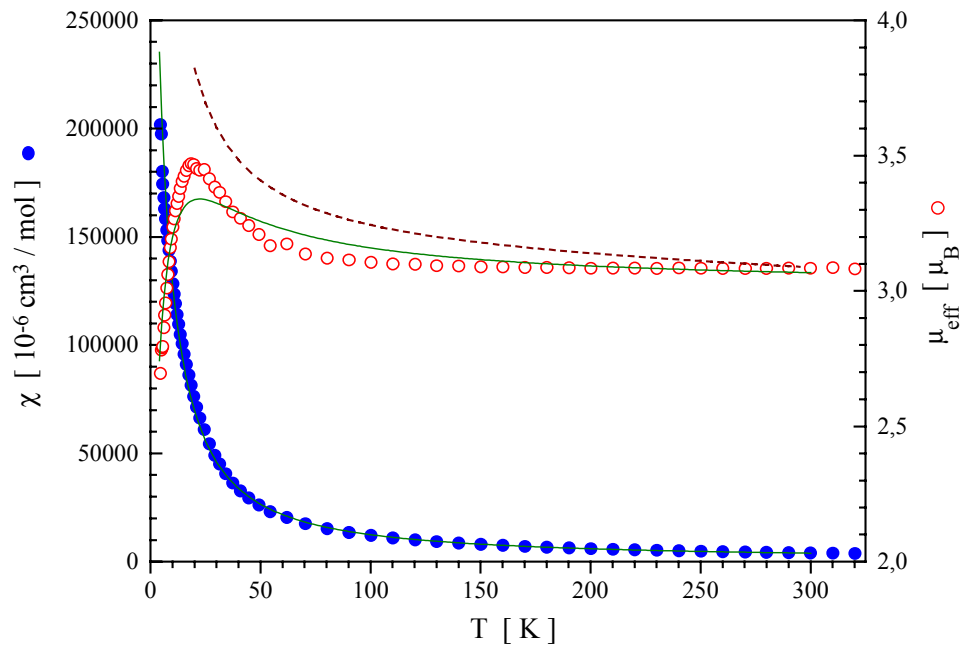


Abbildung 4.5.5: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R8-Cl. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

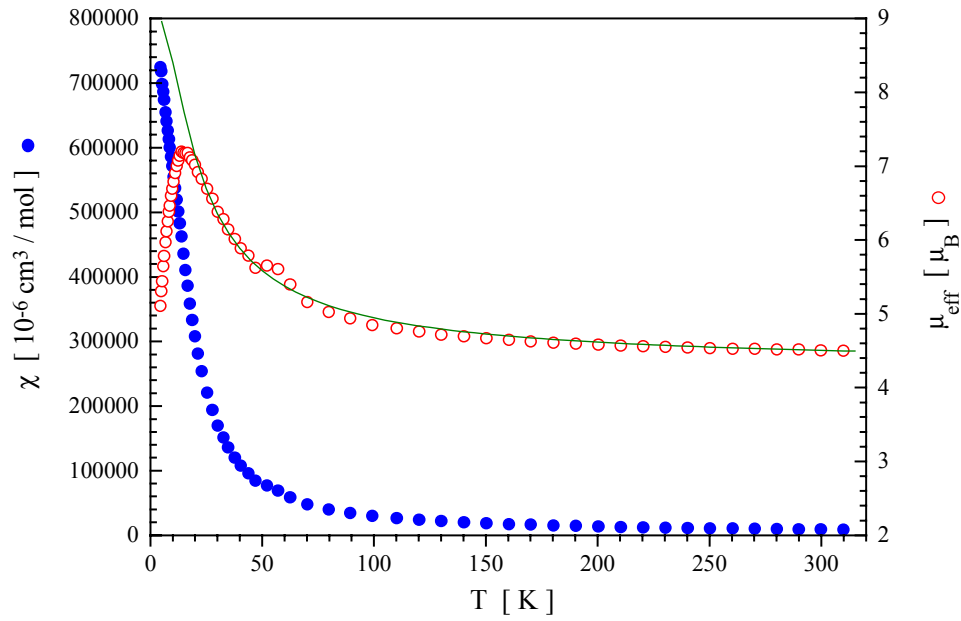


Abbildung 4.5.6: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R10-Cl. Die durchgezogene Linie repräsentiert die beste Anpassung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten.

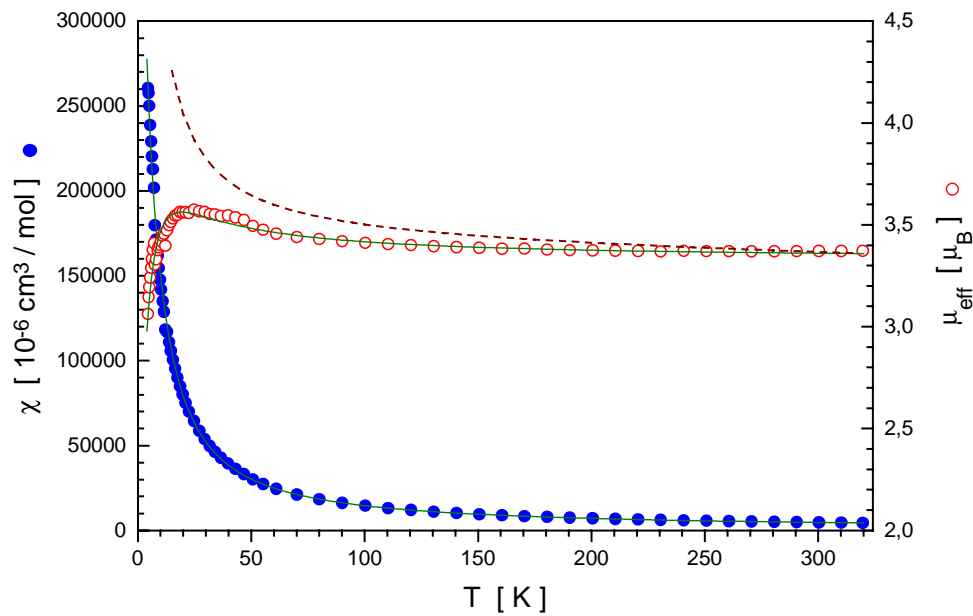


Abbildung 4.5.7: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R12-OAc. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

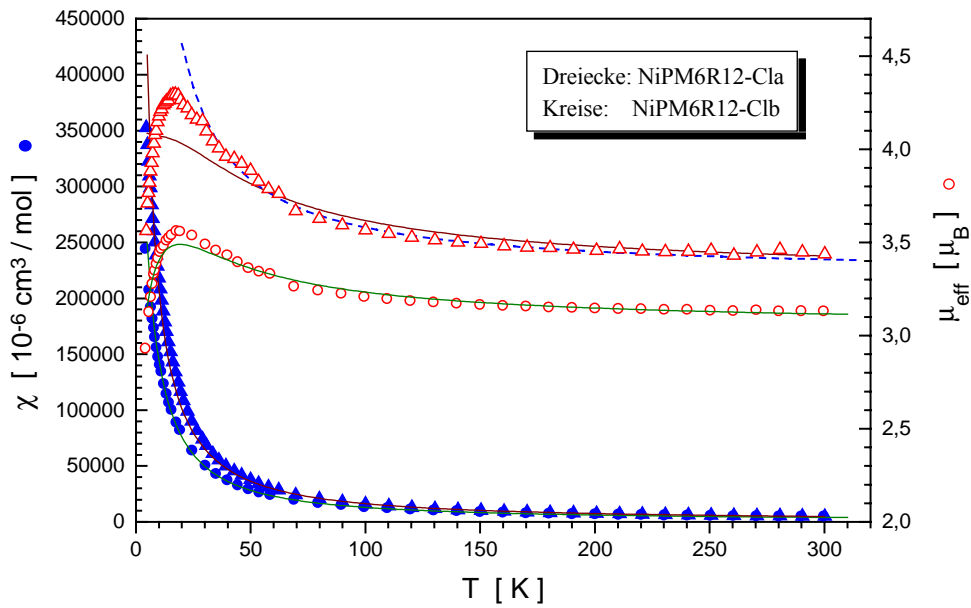


Abbildung 4.5.8: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R12-Cl (beide Ansätze). Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

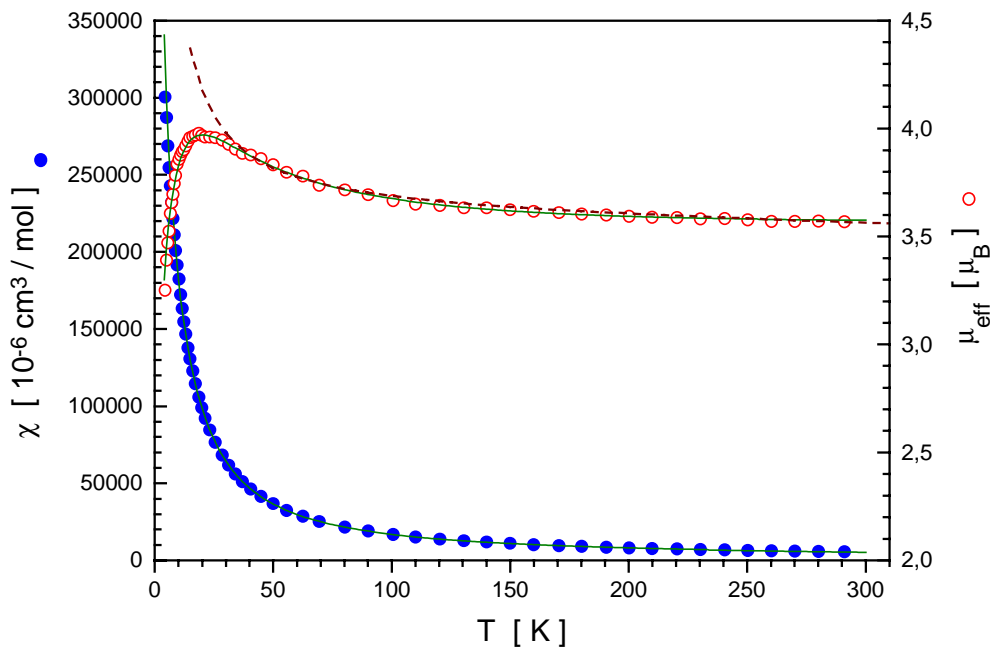


Abbildung 4.5.9: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von NiPM6R14-Cl. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die beste Anpassung nach dem HDvV-Hamiltonian (Gl. 4.5.1) mit den in Tab. 4.22 angegebenen Werten. Die gestrichelte Linie entspricht der Berechnung nach dem isotropen Kettenmodell (Gl. 4.5.5).

Alle untersuchten Nickel-Polymere - unabhängig von ihrer Zusammensetzung - zeigen ein ähnliches Verhalten. Das magnetische Moment steigt mit sinkender Temperatur an, durchläuft bei 20 - 25 K ein Maximum und fällt schließlich stark ab. Die Höhe des Maximums ist dabei recht unterschiedlich, die Differenz zwischen Raumtemperaturwert und Maximum variiert zwischen $2.65 \mu_B$ (NiPM6R10-Cl) und $0.20 \mu_B$ (NiPM6R12-OAc). Die beiden aus Nickelacetat synthetisierten Proben weisen die am wenigsten ausgeprägten Maxima auf. Das Maximum im magnetischen Moment deutet auf eine ferromagnetische Wechselwirkung hin.

Um auszuschließen, dass das beobachtete Verhalten durch einen Einschluss von größeren Partikeln der Ausgangssalze verursacht wird, wurden deren temperaturabhängige magnetische Eigenschaften ebenfalls gemessen. Sowohl Nickel(II)-Chlorid Tetrahydrat als auch Nickel(II)-Acetat Tetrahydrat zeigen ein antiferromagnetisches Curie-Weiss-Verhalten. Dies bestätigt, dass die gemessenen magnetischen Momente wirklich den Metallopolymere zuzuschreiben sind.

Wie im Falle der Kupfer-Polymere müssen zur exakten theoretischen Beschreibung der Messverläufe drei Modelle miteinander verknüpft werden. Der ungekoppelt vorliegende Teil der Nickel-Ionen sollte Curie-Weiss-Verhalten aufweisen. Der Suszeptibilitätsanteil der dimeren Nickel-Einheiten lässt sich mit Gl. 4.5.1 qualitativ erfassen.

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{2 \exp(2J/kT) + 10 \exp(6J/kT)}{1 + 3 \exp(2J/kT) + 5 \exp(6J/kT)} \quad (4.5.1)$$

Aufwendiger ist dagegen die Beschreibung einer eindimensionalen ferromagnetisch koppelnden Ni(II)-Kette ($S = 1$). Ausgangspunkt ist, wie in Kap. 2.1.6 geschildert, eine Ringkette mit n Gliedern. Der Austauschhamiltonian für dieses System lautet:

$$H = -2 \sum_{i=1}^{n-1} J_{i,i+1} \tilde{S}_i \tilde{S}_{i+1} - 2 J_{1,n} \tilde{S}_1 \tilde{S}_n \quad (4.5.2)$$

Für die folgenden Betrachtungen wurde das in Gl. 4.5.3 gezeigte schrittweise operierende Spinkopplungsschema verwendet.

$$S_1 + S_2 = \tilde{S}_2, \quad S_2 + S_3 = \tilde{S}_3 \quad \dots \quad S_{n-1} + S_n = \tilde{S}_n \quad (4.5.3)$$

wobei $\tilde{S}_2 = S_{12}$, $\tilde{S}_3 = S_{123}$ usw. dazwischenliegende Spins nach dem üblichen Spinkopplungsschema sind ($S_{12} = S_1 + S_2$, $S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2|$); $\tilde{S}_n \equiv S$ ist der Gesamtspin des Systems. Entsprechend diesem Kopplungsschema werden die Spinwellenfunktionen des Systems numeriert [Ben90]:

$$|S_1 S_2 (\tilde{S}_2) S_3 (\tilde{S}_3) \dots (\tilde{S}_{n-1}) S_n S M\rangle = |\tilde{S}_2 \tilde{S}_3 \dots \tilde{S}_{n-1} S M\rangle \quad (4.5.4)$$

Die Eigenzustände des isotropen Austauschoperators (Gl. 4.5.2) müssen durch Matrixdiagonalisierung berechnet werden. Ein genereller Ausdruck für die Matrixelemente von H kann durch Umformung von Gl. 4.5.2 in Terme von nicht reduzierbaren Tensor-Operatoren erhalten werden [Tsu94, Var88]. Die so erhaltene Energiematrix ist diagonal in Bezug auf den Gesamtspin wie auch seiner Projektion. Daher sind die Zustände des Operators 4.5.2 durch den Wert des Gesamtspins charakterisiert und unabhängig von dessen Projektion.

Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität einer ferromagnetisch koppelnden Nickel-Kette kann somit unter Verwendung der van Vleck'schen Gleichung (Gl. 2.1.11) erhalten werden:

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\sum_{Sv} S(S+1)(2S+1) \exp(-E(vS)/kT)}{\sum_{Sv} (2S+1) \exp(-E(vS)/kT)} \quad (4.5.5)$$

Hierbei sind $E(vS)$ die Eigenwerte des Operators 4.5.2 auf der Basis der Wellenfunktionen 4.5.4 (v numeriert unterschiedliche Energiewerte des gleichen Gesamtspins).

Mit Hilfe von Gl. 4.5.5 konnten die Anstiege der magnetischen Momente mit abnehmender Temperatur recht gut simuliert werden. Eine Anpassung war aufgrund fehlender Rechenkapazitäten nicht möglich. Abbildung 4.5.9 zeigt den Einfluss der Anzahl der Ringglieder auf die Anpassungen. Aus Zeitgründen wurden die Simulationen bei Annahme von 8 Kettengliedern durchgeführt.

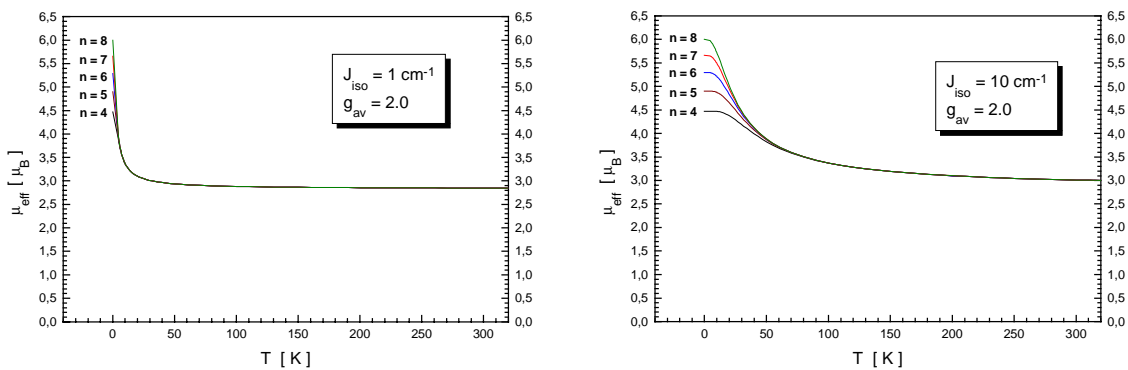


Abbildung 4.5.9: Simulation des effektiven magnetischen Momentes für unterschiedlich große Ringketten. Linke Seite: $J_{\text{iso}} = 1 \text{ cm}^{-1}$; rechte Seite: $J_{\text{iso}} = 10 \text{ cm}^{-1}$

Aus diesen Simulationen werden zwei Punkte deutlich: Je mehr Kettenglieder n das Ringmodell besitzt, desto größer ist das Tieftemperaturlimit des magnetischen Momentes. Bei sehr kleinen Austauschkopplungskonstanten ist der Einfluss der Kettenlänge im gemessenen Temperaturbereich minimal. Je größer J ist, desto größer wird der Einfluss von n bei gleichzeitiger Verschiebung des Beginns des Anstieges zu höheren Temperaturen.

Anisotrope Wechselwirkungen werden weder in Gl. 4.5.5 noch in Gl. 4.5.1 berücksichtigt. Insbesondere die axiale Nullfeldaufspaltung ist bei fast allen Nickel-Komplexen vorhanden und für eine gute Anpassung des Tieftemperaturbereichs unverzichtbar. Die in Abbildung 4.5.10 gezeigte Simulation des Einflusses der Nullfeldaufspaltung auf den Verlauf der temperaturabhängigen Suszeptibilität beweist allerdings, dass das beobachtete Tieftemperaturverhalten nicht alleine durch Nullfeldaufspaltung erklärbar ist.

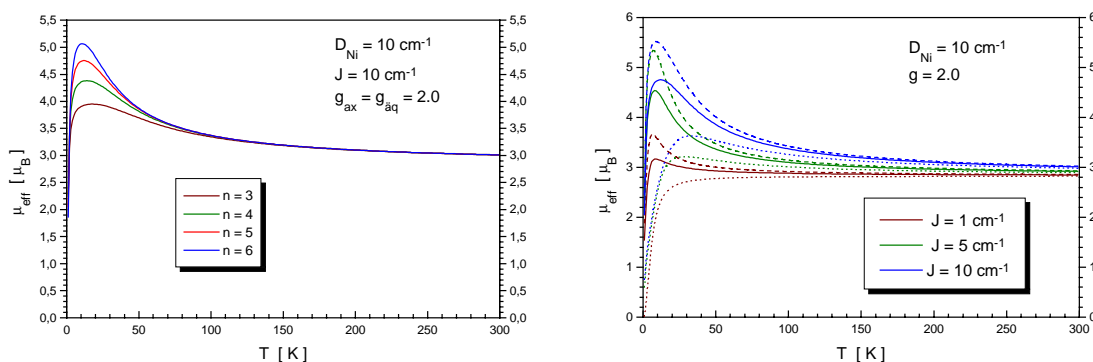


Abbildung 4.5.10: Simulation des Einflusses der Nullfeldaufspaltung auf den Kurvenverlauf bei unterschiedlicher Kettenlänge n (links) und bei unterschiedlich starken Austauschkopplungen (rechts, $n = 5$; gestrichelt: äquatoriale Komponenten; gepunktet: axiale Komponente; durchgezogen: resultierende Kurve)

Mit Einführung der Nullfeldaufspaltung lässt sich erwartungsgemäß ein Maximum im $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Verlauf simulieren. Doch selbst mit einer für Nickel(II) ungewöhnlich hohen Nullfeldaufspaltung von 10 cm^{-1} liegen die Werte des magnetischen Momentes im Tieftemperaturbereich niedriger als die experimentell bestimmten Werte. Der berechnete Abfall bei tiefen Temperaturen unterscheidet sich deutlich von der experimentell beobachteten Kurvenform. Lediglich eine deutlich stärkere Wichtung der axialen Komponente ($g_z \approx 1.5 g_x$) würde zu einer Verbesserung der Übereinstimmung führen. Doch ein solch drastischer Unterschied in den einzelnen Komponenten des g -Tensors wurde bei Nickel(II) bisher nicht beschrieben. Bei drei der vorliegenden Proben spricht außerdem deren Pulverform gegen eine solche Anisotropie.

Anpassungen ausschließlich nach dem Dimer-Modell (Gl. 4.5.1) führten nur in einigen Fällen zu guten Übereinstimmungen. Insbesondere die Höhe des Maximums kann mit diesem Ansatz nicht wiedergegeben werden. Bei Komplexen mit wenig ausgeprägtem Maximum sind die Anpassungen dagegen recht gut. Die besten Parameter beider Modelle sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

Verbindung	J_{Kette} [cm^{-1}]	g_{Kette} *	J_{Dimer} [cm^{-1}]	g_{Dimer} *	Θ [K]
NiPM6R6-Cl	7.4	2.95	15.8	2.85	-/-
NiPM6R6-OAc	2	2.4	7.0	2.37	-4.0
NiPM6R8-Cl	2.5	2.15	7.5	2.13	-3.2
NiPM6R10-Cl	8	3.03	13.2	3.13	-/-
NiPM6R12-Cl a	4	2.35	11.1	2.34	0.1
NiPM6R12-Cl b	3	2.2	8.3	2.16	-2.0
NiPM6R12-OAc	1.2	2.36	4.9	2.35	-3.5
NiPM6R14-Cl	1.7	2.54	7.9	2.53	-3.0

* bezogen auf eine Molmasse, die 2 Seitenketten pro Nickel entspricht.

Tabelle 4.22: Ergebnisse der Simulationen nach Gl. 4.5.5 für isotrope $S = 1$ -Ketten bzw. der Anpassungen an Gl. 4.5.1 für isotrope Dimere.

Die Ursache für den beobachteten Abfall des magnetischen Momentes bei tiefen Temperaturen könnte neben der sicherlich vorhandenen Nullfeldaufspaltung z.B. auch eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den ferromagnetisch gekoppelten Ketten oder ein Wechselspiel zwischen ferromagnetisch gekoppelten Ketten und antiferromagnetisch gekoppelten Dimeren (bzw. umgekehrt) sein. Beide Möglichkeiten lassen sich aufgrund des enormen rechnerischen Aufwandes nicht durch Simulationen beweisen oder ausschließen.

Die erhaltenen recht unerwarteten Ergebnisse der statischen Suszeptibilitätsmessungen und insbesondere die Höhe des Maximums des effektiven magnetischen Momentes geben Hinweise auf möglicherweise vorhandene dreidimensionale magnetische Eigenschaften dieser Systeme. Aus diesem Grunde wurden an allen Proben temperaturabhängige AC-Suszeptibilitätsmessungen zwecks Identifizierung möglicher magnetischer Phasen-übergänge durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen bei höheren Temperaturen sehr gut mit denen der statischen Messungen überein. Bei tiefen Temperaturen sind dagegen Abweichungen zu beobachten. Abbildung 4.5.11 zeigt dies exemplarisch für NiP8-Cl. Bei der Mehrzahl aller untersuchten Nickel-Polymere ist im Anstieg der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen

eine Schulter oder gar ein deutliches Maximum zu erkennen. Im gleichen Temperaturbereich besitzt auch die χ'' -Komponente ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum. Die Absolutwerte dieser Maxima sind im Vergleich mit Phasenübergängen zu echten Ferromagneten sehr klein. Dieses Verhalten deutet auf ein Spinglas oder einen Superparamagneten hin. Die Ergebnisse der AC-Suszeptibilitätsmessungen sind in den Abbildungen 4.5.12 - 4.5.14 gezeigt.

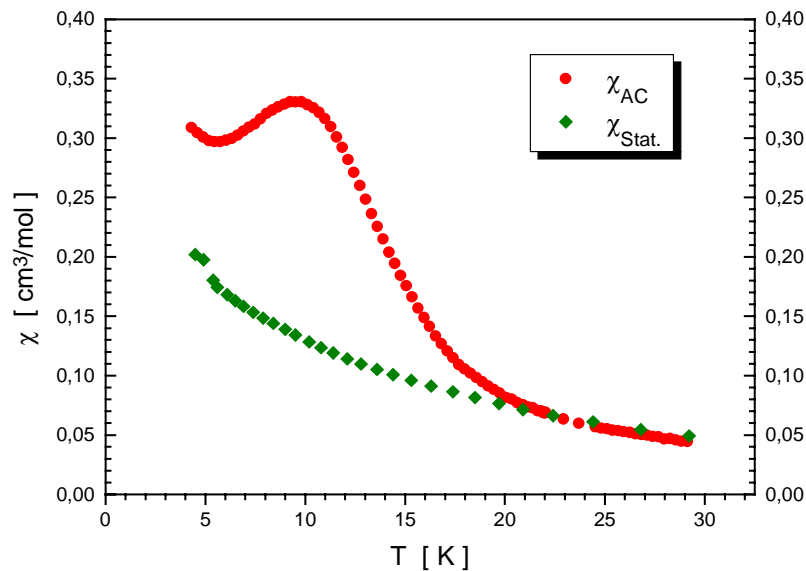


Abbildung 4.5.11: Vergleich der experimentell ermittelten statischen Suszeptibilität $\chi_{\text{Stat.}}$ mit der dynamischen Suszeptibilität χ_{AC} von NiP8-Cl im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 30 K

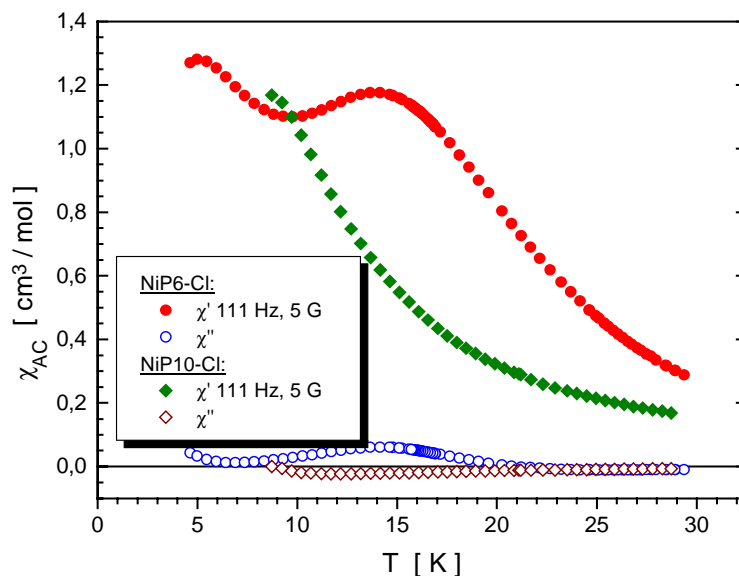


Abbildung 4.5.12: Dynamische Suszeptibilitäten von NiP6-Cl und NiP10-Cl im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 30 K

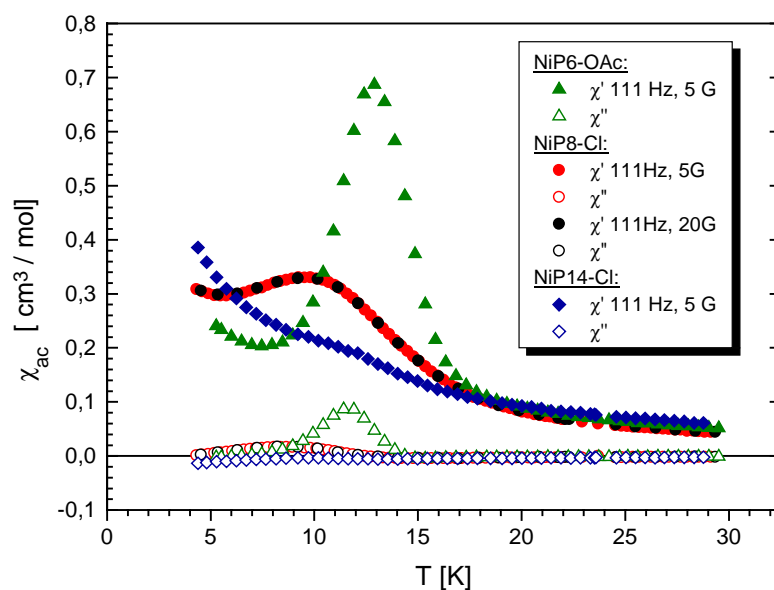


Abbildung 4.5.13: Dynamische Suszeptibilitäten von NiP6-OAc, NiP8-Cl und NiP14-Cl im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 30 K

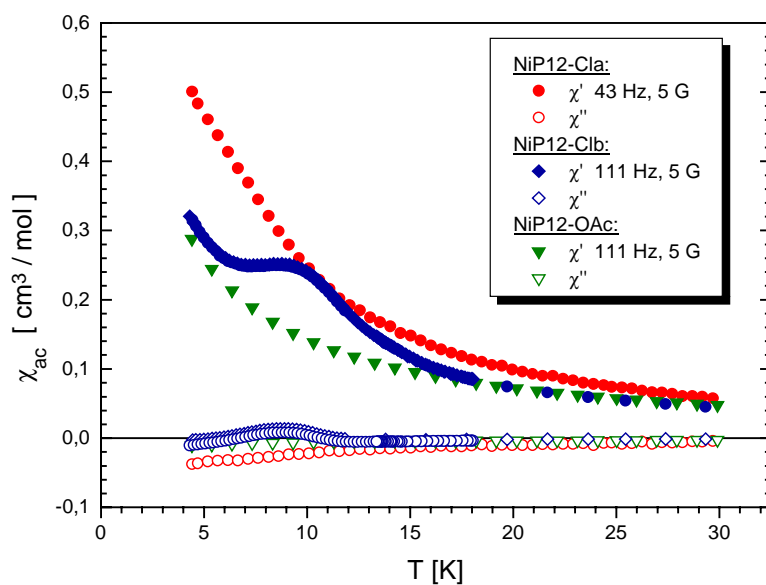


Abbildung 4.5.14: Dynamische Suszeptibilitäten von NiP12-Cl_a, NiP12-Cl_b und NiP12-OAc im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 30 K

Frequenzabhängige Messungen zeigen eine schwache Zunahme des Maximums bzw. der Schulter bei Verringerung der Frequenz. Das Anlegen eines statischen Magnetfeldes von 0.5 T während der Messung unterdrückt die Schulter vollkommen, weshalb diese auch bei den statischen Messungen nicht zu sehen ist.

Magnetisierungsmessungen bestätigen das Vorliegen einer magnetisch geordneten Struktur. Die Proben besitzen zwar meist nur sehr kleine remanente Magnetisierungen, zeigen aber dennoch deutlich Hystereseverhalten mit Koerzitivfeldstärken bis 590 G. Abbildung 4.5.15 zeigt exemplarisch die Magnetisierungshysterese von NiP8-OAc. In Abbildung 4.5.16 ist die temperaturabhängige Abnahme der remanenten Magnetisierung von NiP6-Cl dargestellt.

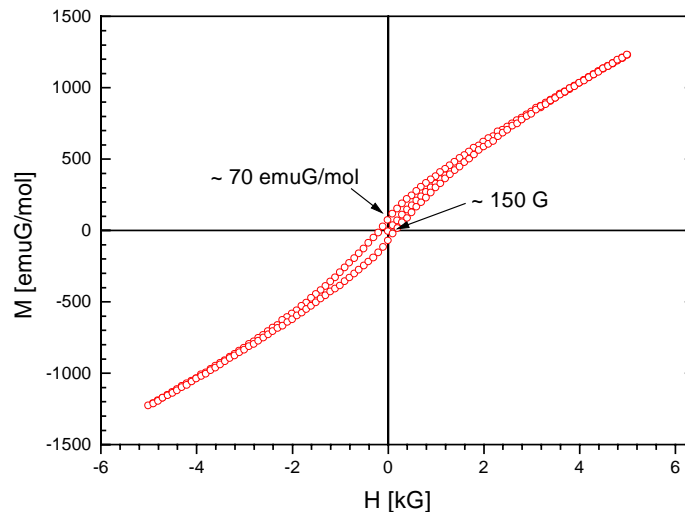


Abbildung 4.5.15: Hysteresekurve von NiP8-Cl bei 4.3 K

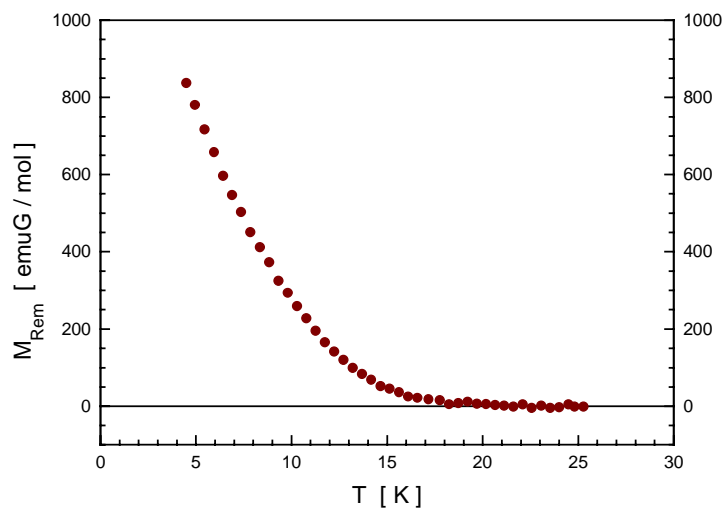


Abbildung 4.5.16: Remanente Magnetisierung von NiP6-Cl in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 4.23 fasst die wichtigsten magnetischen Tieftemperatureigenschaften der Nickel-Polymere zusammen. Auffällig dabei ist, dass ausschließlich diejenigen

Verbindungen eine magnetisch geordnete Phase besitzen, die in Form größerer dunkler Körner vorliegen. Alle feinpulvrig vorliegenden Proben zeigen weder einen Phasenübergang noch eine Hysteresekurve.

Name	Temperatur des Maximum von χ'	Temperatur des Maximum von χ''	M_R [emuG/mol]	Koerzitivität
NiP6-Cl	15.6 K	14.2 K	860	590 G
NiP6-OAc	14.8 K	11.5 K	112	350 G
NiP8-Cl	10.5 K	8.6 K	70	150 G
NiP10-Cl	–	–	–	–
NiP12-Cl _a	–	–	–	–
NiP12-Cl _b	9.2 K	8.8 K	24	70 G
NiP12-OAc	–	–	–	–
NiP14-Cl	11.9 K	–	–	–

Tabelle 4.23: Lage der Maxima in den $\chi(T)$ -Verläufen, Remanenz und Koerzitivität der Nickel-Polymere

Aufgrund der fehlenden strukturellen Daten der Proben ist eine Interpretation der experimentellen magnetischen Eigenschaften äußerst schwierig. Koerzitivität und Remanenz sind nicht auf molekularer Basis zu erklären. Sie erfordern ein dreidimensionales Zusammenwirken der magnetischen Momente der gesamten Probe. Da es sich bei den Nickel-Polymeren um magnetisch sehr verdünnte Systeme handelt, liegt in diesem Postulat eine der Hauptschwierigkeiten der Deutung der Messwerte.

Prinzipiell ist sowohl das Vorliegen eines Spinglases als auch das eines Superparamagneten denkbar. Bei einem Spinglas handelt es sich um in einer diamagnetischen Matrix nach dem Zufallsprinzip verteilte spintragende Teilchen, deren magnetische Momente miteinander wechselwirken. Unterhalb einer Temperatur T_f sind diese auf ihrer Position eingefroren. Dagegen handelt es sich bei einem Superparamagneten um spintragende Domänen, die ebenfalls zufällig in einer Matrix verteilt sind. Innerhalb der Domänen sind alle Arten von magnetischer Wechselwirkungen möglich, allerdings interagieren die Domänen untereinander nicht.

In Superparamagneten wird dreidimensionales magnetisches Verhalten durch Anisotropieeffekte verursacht. Diese Anisotropie kann mikrokristalliner, dipolarer, struktureller oder oberflächenbedingter Natur sein. Die Höhe der Energiebarriere zwischen einer parallelen und einer antiparallelen Ausrichtung des Gesamtspins der

Domäne bezüglich der Richtung eines Magnetfeldes ergibt sich durch Multiplikation des Domänenvolumens mit einer Anisotropiekonstante. Diese Barriere kann sowohl durch die magnetische Feldenergie $M \cdot H$, d.h. durch Anlegen eines Magnetfeldes, oder durch die thermische Energie kT , d.h. durch Temperaturerhöhung, überwunden werden. Oberhalb einer sogenannten *blocking* Temperatur T_B kommt es deshalb zu einer Ausmittlung aller magnetischen Momente. Unterhalb T_B sind die Domänen in ihrer Ausrichtung eingefroren. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Aktivierungsenergie überwunden und die Domänen richten sich parallel zur Feldrichtung aus. Beim Abschalten kommt es nun nicht mehr zu einer Ausmittlung der magnetischen Momente und die Probe zeigt Remanenz und Koerzitivität. Da die Energiebarriere je nach Domänengröße unterschiedliche Werte annehmen kann, hat jeder dieser Spincluster eine eigene *blocking* Temperatur, weshalb die Maxima in der AC-Suszeptibilität auch sehr breit und glatt ausfallen. Im Gegensatz dazu ist der Einfrierprozess eines Spinglases phasenübergangsartig und verursacht mehr oder weniger scharfe λ -Peaks. Das frequenzabhängige Verhalten ist bei Superparamagneten deutlich ausgeprägter als bei Spingläsern. Die Unterdrückung der Schulter bei Anlegen eines externen Magnetfeldes ist sowohl für Spingläser als auch für Superparamagnete typisch [Myd93].

Zur Realisation von Spinglas-Verhalten ist eine dreidimensionale Wechselwirkung der Spins notwendig. Selbst bei Vorliegen von längeren linearen Ni–L–Ni–L–Ni-Ketten sind die Ni–Ni-Abstände senkrecht zur Kette sehr groß. In Richtung der Seitenkette liegen diese Abstände in der Größenordnung von 30 Å (halber Schichtenabstand der reinen Polymere). Es ist seit Jahren bekannt - wenn auch noch nicht quantitativ erklärbar - dass auch über Distanzen von 30 Å und mehr zwischen spintragenden Schichtstrukturen eine dreidimensionale magnetische Ordnung auftreten kann. Drillon *et al.* untersuchten derartige Anordnungen, bei denen die Schichten der Metallionen durch lange tensidische Reste voneinander getrennt sind, aber dennoch Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen vorliegt [Dri98]. Die von Haase *et al.* untersuchten Mn(III)-R₄TPP-TCNE-Komplexe sind analog den postulierten Ni–L–Ni-Ketten nur in einer Dimension direkt verbrückt. Die Abstände dieser ferrimagnetischen Ketten liegen zwischen 20 und 35 Å. Dennoch wurde hier in aller Regel Spinglas-Verhalten unterhalb 20 K detektiert [Gri97, Fal99, Bal99]. Im Gegensatz zu den untersuchten Nickel(II)-Polymeren liegt hier allerdings eine weitreichende kolumnare Anordnung vor, welche die parallele Ausrichtung aller Mangan(III)-TCNE-Ketten sichert. Dagegen muss es als ziemlich unwahrscheinlich angesehen werden, dass sich zum einen zwei Polymerstränge mit 150 Untereinheiten komplett parallel ausrichten und hierbei eine leiterförmige Struktur ausbilden (s. Abb. 4.5.17) und sich zum anderen diese Leitern innerhalb einer Probe auch noch parallel ausrichten. Ein zu Haase *et al.* vergleichbares Spinglas ist daher sehr unwahrscheinlich.

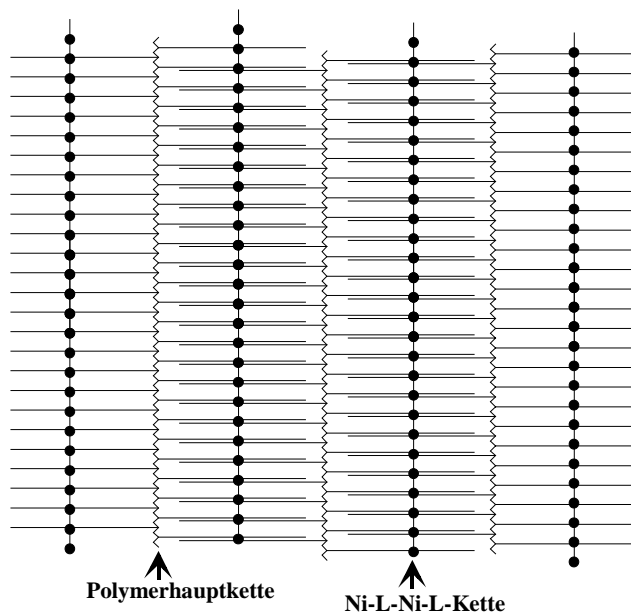


Abbildung 4.5.17: Modell einer leitertförmigen Ordnungsstruktur in den Nickel-Polymeren

Das Auftreten dreidimensionaler magnetischer Eigenschaften trotz des Fehlens von Wechselwirkungen zwischen den Domänen lässt bei den in den Nickel-Polymeren vorliegenden strukturellen Gegebenheiten Superparamagnetismus als Erklärung des beobachteten magnetischen Verhaltens sehr wahrscheinlich erscheinen. Mit dieser Form des Magnetismus lässt sich das beobachtete frequenzabhängige Verhalten ebenso erklären wie die Unterdrückung der Schultern bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, die Breite der Peaks und das probenspezifische Verhalten. Dagegen spricht die vermutete sehr geringe Größe der Domänen. Da die Höhe der Energiebarriere und damit T_B proportional zum Domänenvolumen ist, verlangt Superparamagnetismus eine große Anzahl wechselwirkender magnetischer Momente pro Spin-Cluster. Dies ist bei den postulierten dinuklearen Ni(II)-L -Einheiten und kurzen Ni-L-Ni-L -Ketten in den Proben nicht zweifelsfrei gewährleistet.

Kooperativer Magnetismus wurde nur in den grobkörnigen bzw. glasartigen Proben detektiert. Es kann daher angenommen werden, dass in diesen Materialien bedingt durch eine höhere Dichte und damit zusammenhängend einer besseren Orientierung der Polymerstränge wider Erwarten semikristalline Bereiche vorliegen, die groß genug sind, um superparamagnetisches Verhalten zu ermöglichen. Hierfür müssen insbesondere lange Ketten mit zu Abb. 4.5.17 analogen Ordnungsmustern verantwortlich sein, da von räumlich isolierten Dimeren keine kooperativen Wechselwirkungen zu erwarten sind. Klärende Röntgenpulverdiagramme konnten aufgrund präparativer Schwierigkeiten nicht aufgenommen werden.

Vermutlich erreichen in den pulverförmigen Proben die lokalen Ordnungsstrukturen keine Domänengröße, so dass bei diesen kein kooperativer Magnetismus auftritt.

4.6 Synthese und Charakterisierung der Seltenerd-Polymere

Lanthanoidhaltige Seitenkettenpolymere wurden bislang lediglich von Soto *et al.* beschrieben [Haa95a, Sot96]. Diese Verbindungen besitzen Metallierungsgrade von über 80 %, werden im Temperaturbereich zwischen ~ 75 und ~ 200 °C als flüssigkristallin (smektisch A) beschrieben und zeigen keine ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften.

4.6.1 Synthese und spektroskopisch-analytische Charakterisierung der Seltenerd-Metallopolymere

Die Elementaranalysen der von Soto *et al.* synthetisierten Proben [Sot96] zeigten, dass wahrscheinlich eine Mischung von $\text{Ln}(\text{LH})_2(\text{L})\text{A}_2$ und $\text{Ln}(\text{LH})_2\text{A}_3$ vorliegt, wobei LH für den Salicylaldimin-Liganden und A für das jeweilige Anion steht [Sot96]. Die Synthese erfolgte unter Verwendung eines Molverhältnisses von Seitenkette zu Metallion von 3:1. Um die Spindichte zu erhöhen und möglichst sicherzustellen, dass alle Koordinationsstellen im Polymer von Metallionen besetzt sind, wurde ein Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen mit einem Verhältnis Seitenkette zu Metall von nur 2:1 durchgeführt. Neben diesem Verhältnis wurden auch die verwendeten Metalle sowie die Anionen variiert, um ein möglichst breites Spektrum an Proben zu erhalten und Trends zu erkennen (vgl. Tab. 3.4).

Schon bei der Synthese werden einige Unterschiede sichtbar: Ein Teil der Proben fällt bereits aus der Dioxanlösung in Form von dunklen Brocken aus. Ein anderer Teil liegt in diesem Stadium kolloidal vor und muss durch Lösungsmitteltausch zur Fällung gebracht werden. Im Gegensatz zu den beschriebenen Kupfer-Polymeren sind die Seltenerdpolymere weitestgehend unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind teilweise enttäuschend. Keine der synthetisierten Proben entspricht exakt einer der oben aufgeführten Zusammensetzungen. Bei den meisten Proben ist der organische Anteil deutlich kleiner als erwartet und entspricht 1.3 bis 2.6 Seitenketten pro Metallion. Innerhalb jeder Probe existieren demnach verschiedenartig koordinierte Metallzentren, was die Analytik stark erschwert bzw. unmöglich macht. Eine Dreifachkoordination der Schiff-Base-Liganden, wie sie bei den korrespondierenden niedermolekularen Komplexen beobachtet wird, kann im Polymer laut C,H,N-Analyse nur partiell vorkommen. Unklar ist die Natur der weiteren Liganden, welche die freien Valenzen der Seltenerdionen absättigen. In einigen Fällen spricht die Elementaranalyse eindeutig gegen die Koordination der eingesetzten anionischen Liganden. Besonders problematisch ist in diesem Zusammenhang die

Bewertung der Ergebnisse für Stickstoff. Ein N-Gehalt kleiner 1.8 % ist bei den verwendeten Polymeren ohne Spaltung der Iminogruppe unmöglich. Die Reaktionsbedingungen geben keinen Anlass, eine Schiff-Base-Spaltung anzunehmen. Auch ist aus den beobachteten Werten kein genereller Trend ersichtlich, vielmehr sind die Ergebnisse von Probe zu Probe unterschiedlich.

Während die Elementaranalysen meist keine klaren Aussagen bezüglich der Zusammensetzungen der Proben zulassen, stimmen Metallgehaltsanalysen und die aus den gemessenen magnetischen Momenten ermittelten Metallgehalte erwartungsgemäß recht gut überein. In Tabelle 4.24 sind die magnetischen Parameter der Verbindungen wiedergegeben. Tabelle 4.25 zeigt einen Vergleich dieser Werte mit den Metallgehaltsanalysen - soweit diese durchgeführt wurden. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus der Lanthanoidionen wurde in allen Fällen auf $300 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ fixiert.

Verbindung	Molmasse	χ_{dia} [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	μ_{eff} [μ_{B}] theoretisch
DyPM6R6-NO3	1248.78	701.6	65027	12.41	10.63
DyPM6R10-NO3	1360.98	797.2	41798	9.97	10.63
DyPM6R12-N2	1417.09	844.4	31579	8.71	10.63
DyPM6R12-N3	1982.88	1235.0	43363	10.23	10.63
DyPM6R12-I2	1546.89	901.4	40034	9.84	10.63
DyPM6R12-I3	2112.68	1292.0	51133	11.11	10.63
DyPM6R12-DOS	2389.65	1551.4	45999	10.46	10.63
ErPM6R12-NO3	1421.83	845.4	50710	11.05	9.57
ErPM6R12-Cl	1369.74	848.0	50968	11.06	9.57
EuPM6R8-NO3	1804.02	1094.4	5108	3.50	3.1-3.6
EuPA6R8-NO3	1761.94	1056.6	4857	3.42	3.1-3.6
GdPM6R8-NO3	1299.61	749.0	43393	10.14	7.94
GdPM6R8-OAc	1296.21	764.8	22055	7.24	7.94
GdPM6R14-NO3	1435.91	882.4	46708	10.52	7.94
TbPM6R8-NO3	1810.98	1094.4	39182	9.69	9.72
TbPA6R8-NO3	1768.90	1056.6	39313	9.71	9.72

Tabelle 4.24: Magnetische Daten der Seltenerd-Polymere bei Raumtemperatur. Als Basis für alle Parameter gilt ein Molekulargewicht, dem je nach Ansatz 2 oder 3 Seitenketten sowie jeweils 2 Anionen pro Metallzentrum entsprechen (vgl. Tab. 3.4).

Verbindung	χ	μ_{eff}	μ_{eff} (theo)	x_{χ}^*	% M (exp)	% M (theo)	x_M^*
DyPM6R6-NO ₃	65027	12.41	10.63	1.38	16.7	13.01	1.28
DyPM6R10-NO ₃	41798	9.97	10.63	0.87	9.3	11.95	0.78
DyPM6R12-N ₂	31579	8.71	10.63	0.67	6.7	11.47	0.58
DyPM6R12-N ₃	43363	10.23	10.63	0.93	7.2	8.20	0.88
DyPM6R12-I ₂	40034	9.84	10.63	0.85	8.5	10.50	0.81
DyPM6R12-I ₃	51133	11.11	10.63	1.09	7.7	7.69	1.00
DyPM6R12-DOS	45999	10.46	10.63	0.98	6.2	6.80	0.91
ErPM6R12-NO ₃	50710	11.05	9.57	1.33	15.2	11.76	1.29
ErPM6R12-Cl	50968	11.06	9.57	1.32	15.8	12.22	1.29
GdPM6R8-NO ₃	43393	10.14	7.94	1.65	17.6	12.10	1.45
GdPM6R8-OAc	22055	7.24	7.94	0.93	8.1	12.16	0.67
GdPM6R14-NO ₃	46708	10.52	7.94	1.78	16.8	11.00	1.53

* x_{χ} und x_M geben das Verhältnis von experimentellen zu theoretischen Werten (bezogen auf die in Kap. 3.2 genannten Summenformeln) der Suszeptibilität sowie des Metallgehaltes an.

Tabelle 4.25: Vergleich der magnetischen Daten bei Raumtemperatur mit den Ergebnissen der Metallgehaltsanalysen.

Eine unterschiedliche Koordination der Metallzentren einer Probe sollte sich in unterschiedlichen Lagen der Schwingungsbanden im Fingerprintbereich der IR-Spektren bemerkbar machen. Eine detaillierte Analyse der Spektren in diesem Bereich ist aufgrund der Limitierung durch das Spektrometer und der durch die Probenkonsistenz erschwerten Präparation aber nicht möglich. Qualitativ sind keine signifikanten Unterschiede in den Spektren zu beobachten. Dies kann als Zeichen gewertet werden, dass der größte Teil der komplexierten Liganden in allen Proben gleich ist. Möglicherweise liegen die den Metall–anorganischer Ligand-Bindungen zuzuordnenden Schwingungen auch unterhalb des beobachteten Bereiches bzw. äußern sich in so schwachen Banden, dass diese im Rauschen nicht zu detektieren sind. Die Streckerschwingungen der Lanthanoid–OR-Bindungen liegen dagegen in aller Regel bei höheren Energien. So finden sich die Ln–O-Banden in Lanthanoid-Tropolonat-Komplexen bei 485-505 cm⁻¹ [Tho84]. Tabelle 4.26 zeigt einen Vergleich der IR-Spektren aller Metallopolymere.

Auffallend ist, dass bei fast allen Seltenerd-Polymeren im Vergleich zu den kupfer- und nickelhaltigen Metallopolymeren die C=N-Valenzschwingung stark verbreitert ist und eine Doppelspitze besitzt. Dies deutet darauf hin, dass lediglich ein Teil der Lanthanoide

an den Iminostickstoff koordiniert ist ($\nu \text{ C=N: } 1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Ein Großteil der Stickstoffatome liegt frei vor ($\nu \text{ C=N: } 1633 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$). Dies beweist aber auch, dass im Gegensatz zu den von Binnemans *et al.* beschriebenen Monomerkomplexen [Bin00], in denen die Lanthanoid-Ionen nur über die Phenolat-Sauerstoffatome koordiniert sind (s. Abb. 4.3.8), hier zweifelsfrei auch eine Koordination über die Iminostickstoffatome vorliegt. Als Grund hierfür kann die verminderte Flexibilität infolge des zusätzlichen aromatischen Rings am Stickstoff angeführt werden (Typ a, Abb. 2.3.2 im Vergleich zu Typ b bei [Bin00]).

	Bandenlagen in cm^{-1}									
polymere Liganden	1727-1732	1622-1625	648-651	584-591	528-540	462-466				
Cu-Polymer-Komplexe	1727-1736	1609-1618	659-662	642-644	612-614	563-567	534-540	502-506	462-468	402-412
Ni-Polymer-Komplexe	1730-1736	1616-1625	658-660		615-617	558-564	533-537	502-504	458-462	402-420
Dy-Polymer-Komplexe	1727-1736	1609-1637	658-670		636-638	598-602	558-568	527-535	461-464	418-422
Gd-Polymer-Komplexe	1733-1734	1603-1645	666-669		636-638	583-585	527-533		463-464	410-420
Er-Polymer-Komplexe	1734-1735	1616-1617	660-668		637-638	585	531-532		460-461	410
Eu-Polymer-Komplexe	1736-1738	1634-1638	666		640	597	558	526-527	462	418-420
Tb-Polymer-Komplexe	1736	1634	658		640	599	560	527	460	422

Tabelle 4.26: Charakteristische IR-Schwingungsbanden der Metallopolymere

Durch die Komplexierung kommt es teilweise zu einer Verschiebung von Banden, teilweise entstehen neue Banden. Die Bande zwischen 600 und 640 cm^{-1} kann der Metall-Phenolatsauerstoff-Schwingung zugeordnet werden. Diese liegt bei den Seltenerd-Komplexen etwa 20 cm^{-1} höher als bei den Kupfer- und Nickelkomplexen. Die Metall-Stickstoff-Schwingungsbande liegt am Rande des beobachteten Spektrums bei etwa $400\text{-}420 \text{ cm}^{-1}$.

Ähnlich den Kupfer- und Nickel-Polymeren weisen auch die meisten Seltenerdpolymere keine flüssigkristallinen Phasen auf. Weder im DSC-Thermogramm noch unter dem

Mikroskop sind bis 260 °C Phasenumwandlungen zu erkennen. In den exemplarisch aufgenommenen Röntgenbeugungsdiagrammen sind zwei scharfe Reflexe im Kleinwinkelbereich, die ein Indiz für eine lamellare Struktur sein könnten, sowie ein diffuser Weitwinkelreflex zu erkennen, der ebenfalls mit einer smektischen Phase in Einklang zu bringen ist. Dies deutet - auch in Bezug auf die beobachteten Temperaturabhängigkeiten der d-Werte (s. Abb. 4.6.1) - auf eine im gesamten Temperaturbereich vorliegende smektische C-Phase hin. Der Schichtenabstand nimmt bei allen vier untersuchten Metallopolymere mit steigender Temperatur leicht zu. Dabei ist der Schichtenabstand der Polyacrylatmetallopolymere in Übereinstimmung mit den Werten der freien Polymere größer als jener der Polymethacrylatmetallopolymere. Glaspunkte und Klärpunkte sind auch mit dieser Methode nicht bestimmbar. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich (25 - 180 °C) ändert sich das Aussehen der Beugungsdiagramme kaum, lediglich die Lage der inneren Reflexe verschiebt sich leicht.

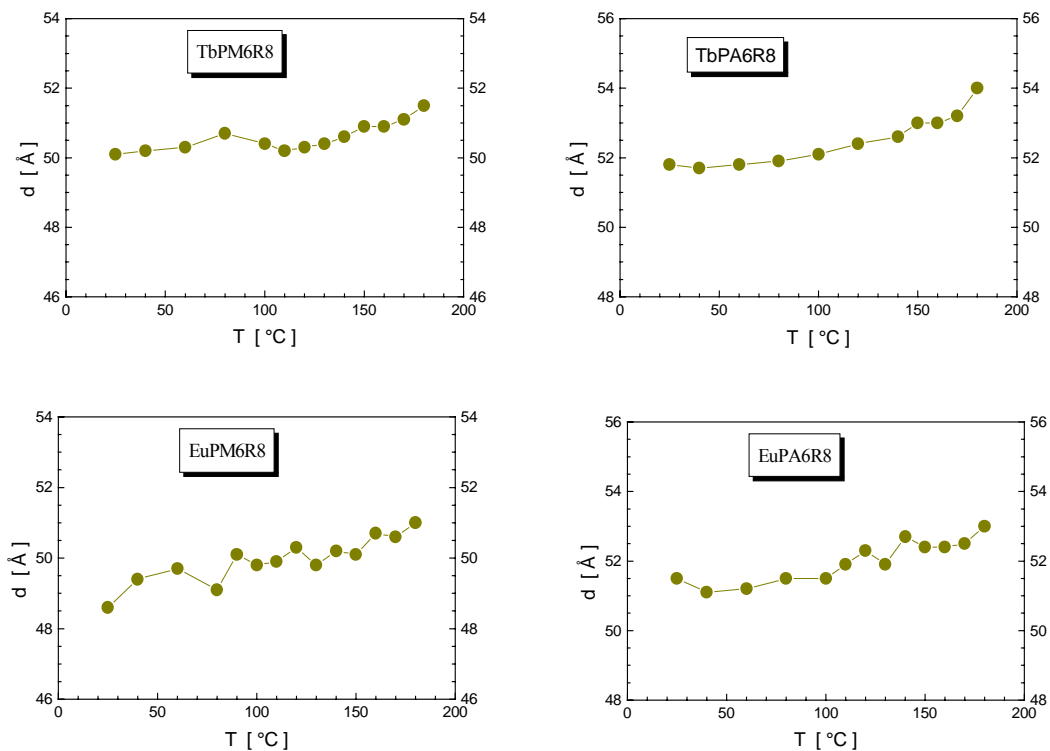


Abbildung 4.6.1: Temperaturabhängigkeiten der d-Werte von TbPM6R8, TbPA6R8, EuPM6R8 und EuPA6R8

Aufgrund ihrer extrem hohen Viskosität war es nicht möglich, orientierte Proben dieser Metallopolymere herzustellen, die das Vorliegen einer geeigneten smektischen Phase endgültig beweisen würden.

4.6.2 Magnetische Eigenschaften der Seltenerd-Metallopolymere

An der Mehrzahl der Seltenerd-Polymere wurden temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Alle Proben zeigen erwartungsgemäß paramagnetisches Verhalten, da starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die dreidimensionale magnetische Ordnung bewirken könnten, in solch spinverdünnten Medien eher unwahrscheinlich sind. Schwache dipolare Wechselwirkungen sowie magnetische Anisotropien und Kristallfeldeffekte sind für den leichten Abfall des magnetischen Momentes bei tiefen Temperaturen verantwortlich. Diese können wie in Gl. 2.1.20 beschrieben durch eine Weiss'sche Konstante Θ erfasst werden.

Einzig Europium(III) besitzt ein abweichendes Temperaturverhalten, welches durch den geringen Abstand der nächsten angeregten Zustände vom Grundzustand erklärt werden kann (Gl. 2.1.21). Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ ist deshalb durch Analyse der magnetische Messungen bestimmbar. Tabelle 4.27 fasst die Ergebnisse der Anpassungen an die Gleichungen 2.1.20 bzw. 2.1.21 zusammen. Die Temperaturabhängigkeiten der effektiven magnetischen Momente der Verbindungen sind in den Abbildungen 4.6.2 - 4.6.6 zusammengefasst. Bei allen Seltenerd-Polymeren mit Ausnahme der Dysprosium-Polymere wurde dafür die gemessene Suszeptibilität auf den theoretischen Wert (vgl. Tab. 4.25) durch Multiplikation von $\chi_{\text{exp.}}$ mit x_{χ}^{-1} extrapoliert.

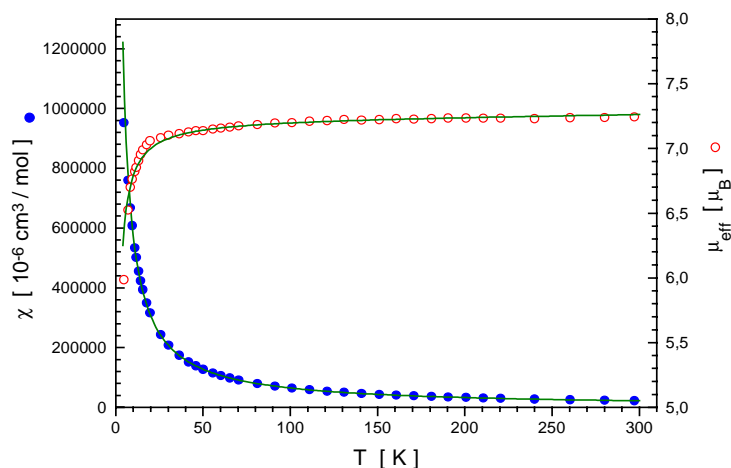


Abbildung 4.6.2: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von GdPM6R8-OAc. Die durchgezogene Linien sind nach Gl. 2.1.20 mit den in Tabelle 4.27 aufgelisteten Werten berechnet.

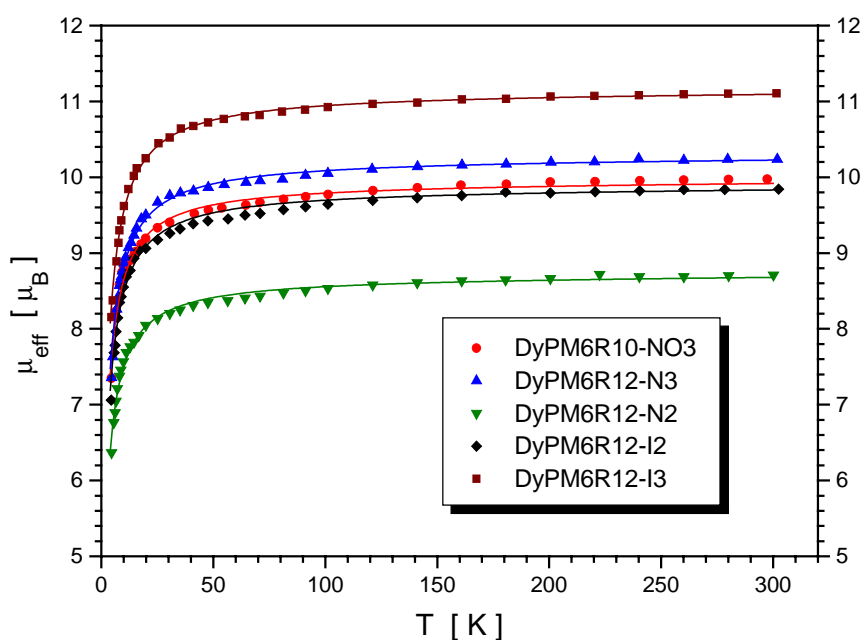


Abbildung 4.6.3: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes von fünf Dysprosium-Polymer-Komplexen. Die durchgezogenen Linien sind nach Gl. 2.1.20 mit den in Tabelle 4.27 aufgelisteten Werten berechnet.

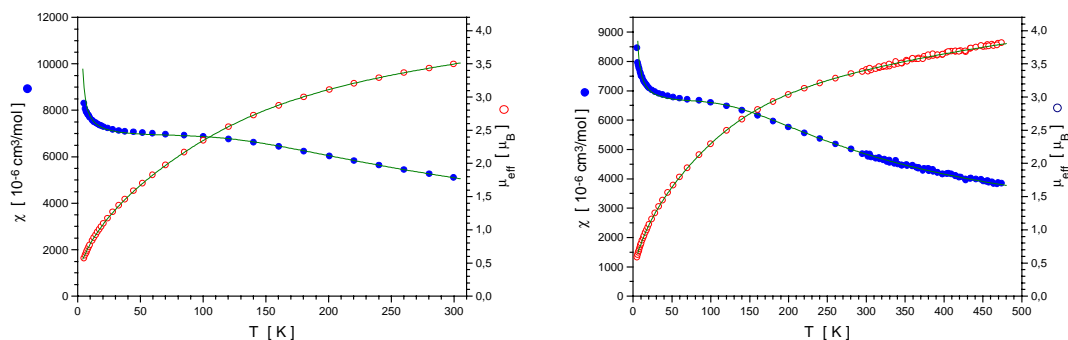


Abbildung 4.6.4: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von EuPM6R8 (links) und EuPA6R8 (rechts). Die durchgezogenen Linien sind nach Gl. 2.1.21 mit den in Tabelle 4.27 aufgelisteten Werten berechnet.

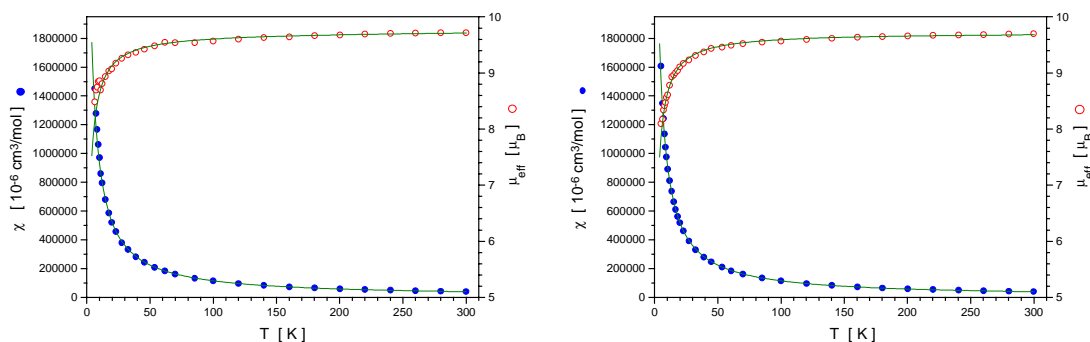


Abbildung 4.6.5: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von TbPA6R8 (links) und TbPM6R8 (rechts). Die durchgezogenen Linien sind nach Gl. 2.1.20 mit den in Tabelle 4.27 aufgelisteten Werten berechnet.

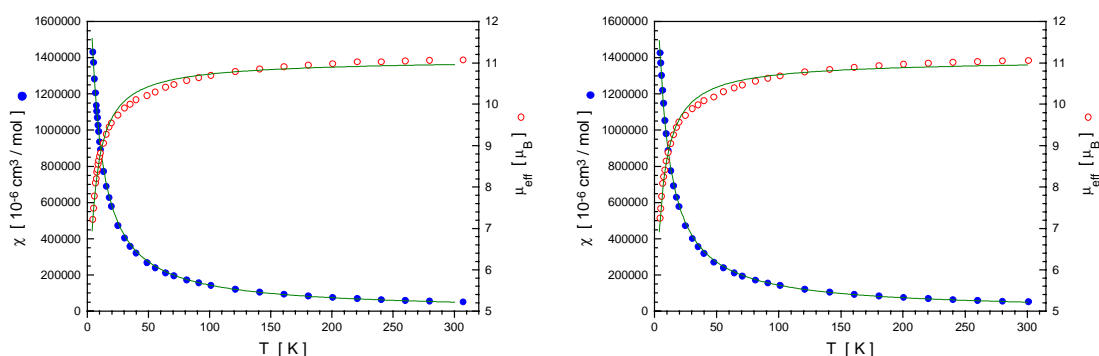


Abbildung 4.6.6: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von ErPM6R12-Cl (links) und ErPM6R12-NO₃ (rechts). Die durchgezogenen Linien sind nach Gl. 2.1.20 mit den in Tabelle 4.27 aufgelisteten Werten berechnet.

Wie erwartet, zeigt sich anhand der Werte für Θ bzw. λ , dass das magnetische Verhalten der Seltenerd-Komplexe einzig vom verwendeten Element und nicht von der chemischen Umgebung abhängt. Unterschiedliche Polymere, Ligand-Metall-Verhältnisse oder Anionen bei gleichem Metallzentrum besitzen keinerlei Einfluss auf Θ bzw. λ . Keine der untersuchten Proben zeigt eine dreidimensionale magnetische Ordnung.

	Θ [K]	λ [cm ⁻¹]	J	g	x *
DyPM6R10	-3.2		15/2	4/3	0.87
DyPM6R12-N2	-3.4		15/2	4/3	0.67
DyPM6R12-N3	-3.5		15/2	4/3	0.93
DyPM6R12-I2	-3.5		15/2	4/3	0.85
DyPM6R12-I3	-3.6		15/2	4/3	1.09
ErPM6R12-Cl	-6.1		15/2	6/5	1.33
ErPM6R12-NO3	-6.2		15/2	6/5	1.32
EuPM6R8		315	var.	var.	0.73
EuPA6R8		334	var.	var.	0.71
GdPM6R8-OAc	-1.35		7/2	2	0.93
TbPM6R8	-2.7		6	3/2	0.72
TbPA6R8	-2.7		6	3/2	0.74

* x beschreibt den Faktor, mit dem der Sollwert multipliziert werden muss, um die gemessene Suszeptibilität zu erhalten.

Tabelle 4.27: Magnetische Parameter ausgewählter Seltenerd-Polymere

Alle Orientierungsversuche an Lanthanoid-Polymeren im Magnetfeld zur Bestimmung der hohen magnetischen Anisotropie blieben erfolglos. Verantwortlich hierfür scheint insbesondere die hohe Viskosität der Proben zu sein.

4.6.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

EXAFS-Spektroskopie an Lanthanoid-Metallopolymeren kommt nur für den unwahrscheinlichen Fall einer uniformen Koordination in der gesamten Probe als quantitative Methode in Betracht. Desweiteren sollten für eine Analyse der ersten Koordinationssphäre die Abstände zwischen Liganden und Metallzentrum nur wenig oder gar nicht differieren. Die in Kapitel 4.6.1 aufgeführten analytischen Ergebnisse bestätigen den Verdacht, dass im Material die Metallzentren unterschiedlich koordiniert sind und die mit dieser Methode erhaltenen Spektren eine Aufsummierung aller vorhandenen Koordinationen darstellen. Erschwerend kommt hinzu, dass laut Kristallstrukturanalyse vergleichbarer monomerer Schiff-Base-Komplexe [Bin00] in der ersten Koordinationssphäre neun verschiedene Abstände Metall–Ligand zwischen 2.27 und 2.56 Å (DyL₃) bzw. zwischen 2.34 und 2.61 Å (NdL₃) auftreten. Selbst eine mögliche Reduktion auf drei differierende Abstände führt zu einer nicht mehr anpassbaren Vielzahl an Parametern, so dass eine quantitative Anpassung an die

experimentellen Daten für keine der gemessenen Verbindungen möglich ist. Ein qualitativer Vergleich der Spektren sollte es allerdings ermöglichen, bei Variation des Edukt-Salzes die Anwesenheit verschiedener Anionen in der ersten Koordinationssphäre nachzuweisen.

Es wurden nach der in Kapitel 3.4 beschriebenen Methode Spektren von 10 verschiedenen Verbindungen aufgenommen. Zusätzlich wurden mittels der Kristallstrukturdaten der von Binnemans *et al.* veröffentlichten monomeren Seltenerd-Komplexe deren $\chi(k)$ -Spektren simuliert und mit den gemessenen Daten verglichen. In Abb. 4.6.7 sind die Spektren der untersuchten Erbium-Polymere dargestellt. Die Abbildungen 4.6.8 und 4.6.9 zeigen einen Vergleich der Spektren unterschiedlicher Dysprosium-Verbindungen.

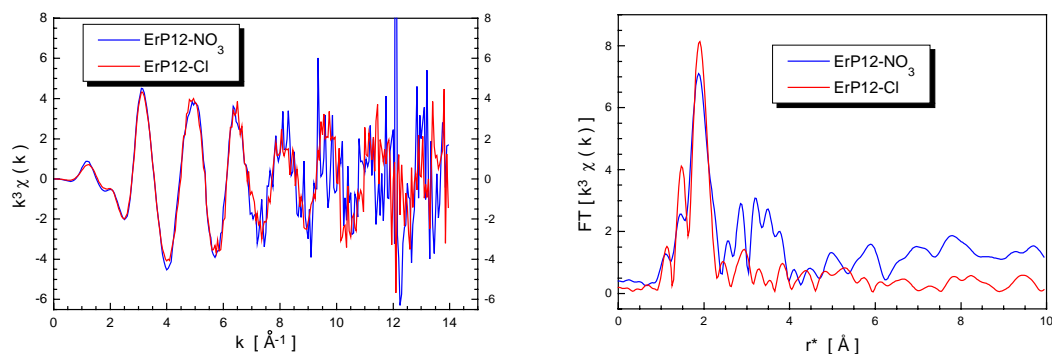


Abbildung 4.6.7: k^3 -gewichtete EXAFS-Funktionen (links) und daraus resultierende Fourier-Transformierte von ErPM6R12-NO₃ und ErPM6R12-Cl.

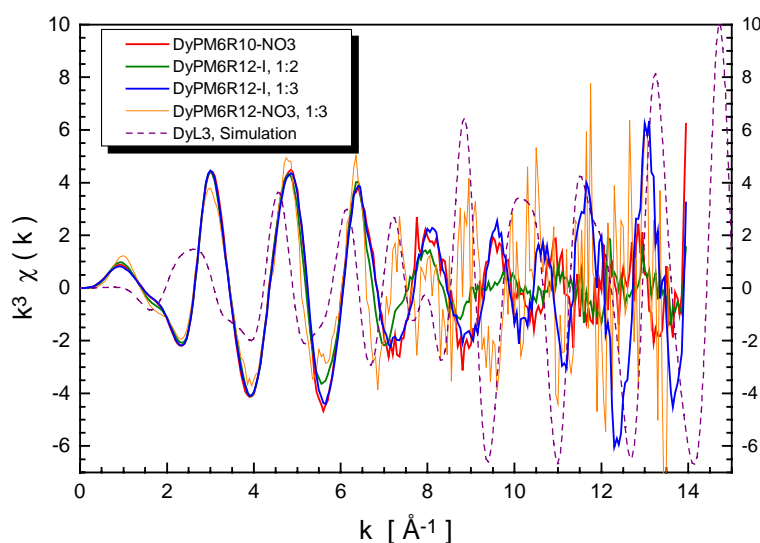


Abbildung 4.6.8: k^3 -gewichtete EXAFS-Funktionen einiger Dysprosium-Metallopolymere sowie die Simulation der EXAFS-Funktion von DyL₃ [Bin00]

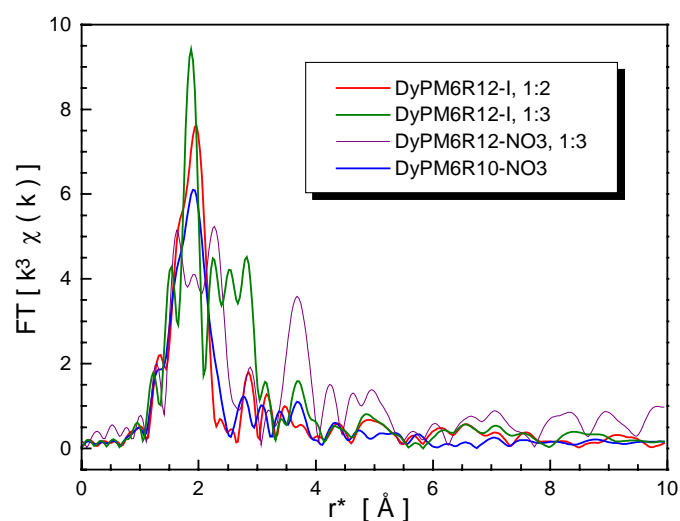


Abbildung 4.6.9: Fourier-Transformierte der EXAFS-Funktionen einiger Dysprosium-Metallopolymere

Aus Abbildung 4.6.8 wird zweierlei deutlich: Zum einen besteht zwischen dem simulierten Spektrum und den gemessenen Spektren keine gute Übereinstimmung. Dies bestätigt, dass es sich bei den Metallopolymeren nicht um stöchiometrische Verbindungen handelt und dass die Seltenerdionen in den Polymeren eine im Vergleich zu den Monomerkomplexen andersartige Koordination besitzen. Zum zweiten sind alle Spektren im k -Bereich von 2 bis 8 \AA^{-1} nahezu identisch. Dies spricht eindeutig gegen eine Koordination der Anionen in der ersten Koordinationssphäre. Hier müsste der Austausch von Nitrat durch den intensiven Rückstreuer Iodid zu einem komplett unterschiedlichen Spektrum führen. In Übereinstimmung mit den Elementaranalysen ist daher davon auszugehen, dass das mit dem Eduktsalz eingeführte Wasser die Koordinationssphäre absättigt und neben den Salicylaldimin-Seitenketten der einzige Ligandtyp ist. Auffallend ist, dass DyPM6R12-I, 1:3 im Bereich $k > 10$ ausgeprägte Oszillationen zeigt, die bei den korrespondierenden Dysprosiumpolymeren aus Dysprosium-Nitrat nicht auftreten. Diese führen zu einem zusätzliche Peak in der Fourier-Transformierten bei $r^* = 2.5\text{-}3.1 \text{ \AA}$. Hier liegen demnach die Iodid-Anionen in der zweiten Koordinationssphäre in etwa 3.5 \AA Abstand vom Metallzentrum vor.

Die Elementaranalysen der polymeren Terbium- und Europium-Verbindungen zeigen eindeutig, dass bei diesen Nitrat in der Probe vorhanden ist. Die EXAFS-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der Erbium- oder auch Dysprosiumverbindungen. Abbildung 4.6.10 zeigt die EXAFS-Spektren im Vergleich mit dem simulierten Spektrum von DyL_3 . In Abbildung 4.6.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Fourier-transformierten von EuPM6R8 dargestellt.

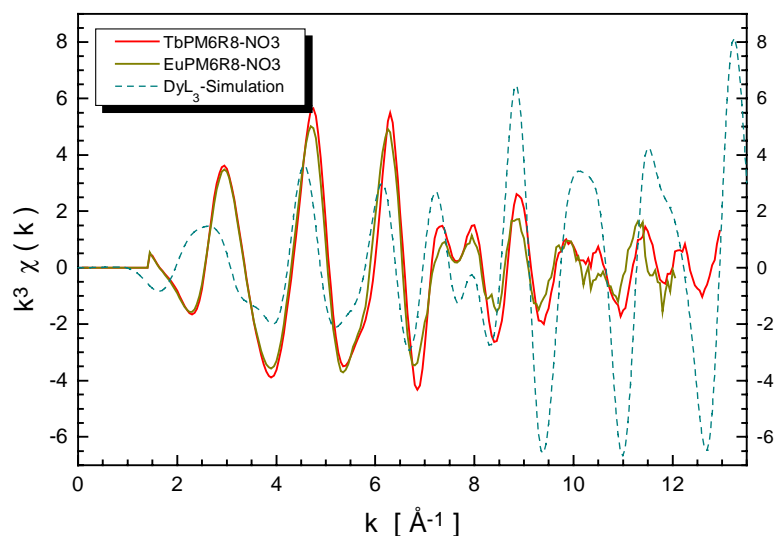


Abbildung 4.6.10: EXAFS-Spektren von TbPM6R8 und EuPM6R8 im Vergleich mit dem simulierten Spektrum von DyL₃

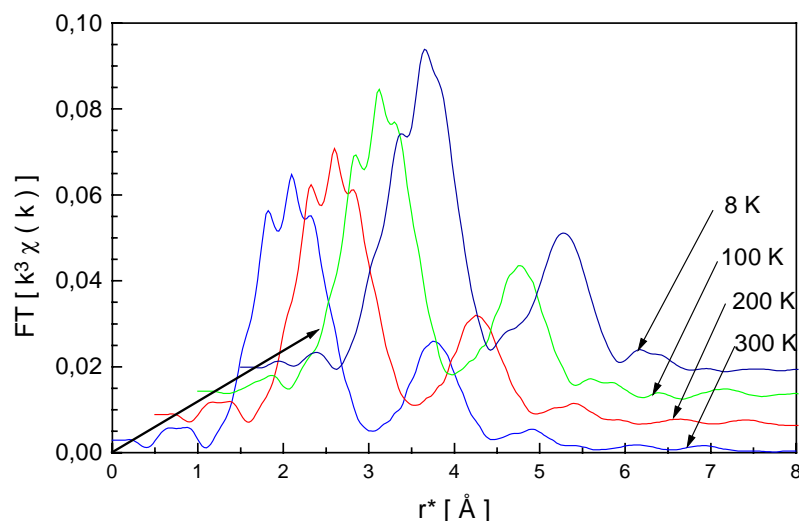


Abbildung 4.6.11: Fourier-Transformierte von EuPM6R8 bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 4.6.10 zeigt, dass die Übereinstimmung zwischen simulierten Spektrum und den gemessenen Spektren der Terbium- und Europium-Polymere deutlich größer ist als im Falle der Dysprosium-Polymere. Wie aus Abbildung 4.6.11 entnommen werden kann, ist bei diesen Metallopolymere auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Peaks in der Fourier-Transformierten zu beobachten, die bei den aus den entsprechenden Nitraten synthetisierten Erbium- und Dysprosium-Polymeren nicht festgestellt werden konnte. Die Temperaturabhängigkeiten der beiden Spitzen der ersten Koordinationssphäre unterscheiden sich deutlich. Eine Erklärung hierfür wäre die

größere Flexibilität von Nitratliganden im Vergleich zu den komplexierten Polymerseitenketten. Mit zunehmenden Rotationsfreiheitsgraden der Nitrationen ändern sich auch die Debye-Waller-Faktoren in verstärktem Maße, was zu einer Abnahme des Signals der Nitrationen mit ansteigender Temperatur führt. Die EXAFS-Spektren sind daher ein eindeutiges Indiz dafür, dass sich im Falle der Europium- und Terbium-Polymere Nitrat in der ersten Koordinationssphäre befindet, bei den Erbium- und teilweise bei den Dysprosium-Polymeren jedoch nicht. Die Spektren von DyPM6R12-NO₃, welches laut Elementaranalyse Nitrat enthalten sollte, zeigen eine so schlechte Auflösung, dass hier keine abschließende Wertung vorgenommen werden kann.

In Abbildung 4.6.12 sind ausgewählte Spektren verschiedener Seltenerd-Polymere in einem direkten Vergleich dargestellt.

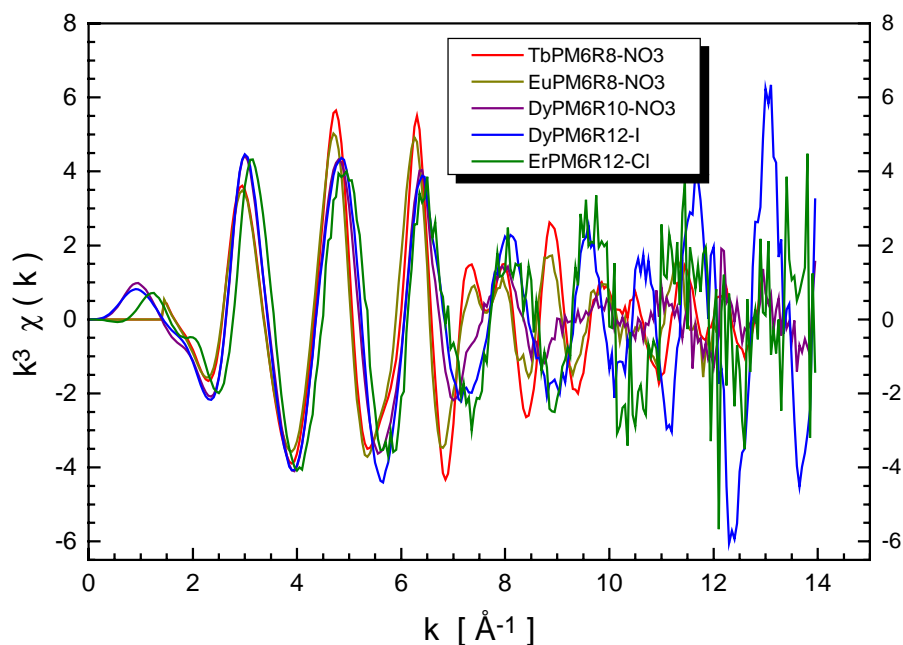


Abbildung 4.6.12: EXAFS-Spektren ausgewählter Seltenerd-Polymere im direktem Vergleich

4.7 Diskussion

Das wesentliche Problem der Synthese von Metallopolymere, bei denen die Metallzentren nicht zentraler Bestandteil der Polymerkette sind, ist die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der erhaltenen Substanzen. Häufig sind nicht alle Koordinationsplätze durch Metallionen besetzt. Quervernetzung erschwert eine

Analyse zusätzlich und eröffnet weitere Strukturmöglichkeiten. Die sterisch anspruchsvolle Polymerumgebung verhindert häufig die koordinative Absättigung durch den polymeren Liganden, so dass weitere neutrale oder anionische Liganden koordiniert werden. Dadurch ergibt sich für die Metalle eine Vielfalt an Möglichkeiten der Komplexbildung, die alle in derselben Probe verwirklicht sein können.

Die gewählten polymeren Liganden lassen alle genannten Variationen der Koordinationssphäre der Metalle zu. Umso erstaunlicher ist es, dass zumindest die Kupferpolymere größtenteils eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Die überwiegende Mehrheit aller Cu(II)-Ionen ist genau durch zwei in die Polymerseitenkette eingebaute Schiff-Base-Liganden komplexiert. Bedingt durch den Herstellungsprozess konnten sich keine Ordnungsstrukturen ausbilden, die Substanzen sind amorph und zeigen keine flüssigkristallinen Eigenschaften.

Die synthetisierten Nickel(II)-Polymere zeigen ein weniger einheitliches Strukturbild. Neben den Seitenketten sind hier in allen Fällen weitere anionische Liganden wie Chlorid und Acetat sowie teilweise Wasser komplexiert. Aufgrund der beobachteten magnetischen Eigenschaften müssen diese anionischen Liganden teilweise eine verbrückende Funktion besitzen. Aus Gründen der Ladungsneutralität müssen einige der Schiff-Base-Einheiten als Neutralliganden koordiniert sein. Infolge des durch die koordinative Verbrückung noch höheren Vernetzungsgrades der Proben zeigen auch diese keine geordneten Schichtstrukturen, wie sie zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen nötig wären.

Ohne Zweifel sind die synthetisierten Seltenerd-Polymere keine einheitlichen Verbindungen, sondern Mischungen von an 1-3 Seitenketten komplexierten Metallzentren, unkomplexierten Seitenketten und zusätzlichen, an die freien Koordinationsstellen der Metalle komplexierten anionischen Liganden, die mit dem Ausgangssalz in die Probe eingeführt werden. Dominant sind dabei durch zwei Seitenketten komplexierte Metallzentren, die durch mehrere anorganische Liganden wie Nitrat, Acetat, Chlorid, Iodid oder auch Wasser abgesättigt werden. Bei Verschiebung des Ausgangsverhältnisses Seitenkette zu Metallzentrum ist auch eine Koordination von 3 Seitenketten an ein Seltenerdion möglich, allerdings betrifft dies aus sterischen Gründen niemals die Mehrzahl der Metallzentren. Durch die Vielzahl der Koordinationsmöglichkeiten gibt es keinen Weg, eine Summenformel aufzustellen, die allen analytischen Ergebnissen genügt. Auch diese Metallopolymere zeigen mehrheitlich keine flüssigkristallinen Eigenschaften, lediglich bei einigen Europium(III)- und Terbium(III)-Polymeren können die Ergebnisse von Röntgenbeugungsuntersuchungen als Indiz für das Vorhandensein einer smektischen C Phase gedeutet werden.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN FE(II)-SPIN-CROSSOVER-KOMPLEXEN

Spin-Crossover-Komplexe sind für technische Anwendungen interessante Systeme. Ihr Anwendungspotential liegt im Bereich von Datenspeichern, Schaltern und Wärmesensoren [Kah92, Kah98]. Ideal für einen Einsatz in der Technik sind folgende Eigenschaften: $T_C(\text{Aufheizen}) > RT$, breite Hysterese, d.h. $T_C(\text{Abkühlen}) < RT$, abrupter Übergang innerhalb weniger K (möglichst an beiden Enden vollständig) und Reversibilität über viele Tausend Zyklen. Auch eine Farbänderung beim Übergang wäre von Vorteil.

Um diese Eigenschaften gezielt in einer Verbindung realisieren zu können, müssen die folgenden grundlegenden Effekte verstanden werden:

- ◆ Wann zeigt ein Eisen(II)-Komplex generell einen LS-HS-Übergang? Welche Anforderungen müssen hierzu an die Liganden gestellt werden?
- ◆ Welche strukturellen oder elektronischen Effekte bestimmen die Übergangstemperatur T_C ?
- ◆ Durch welche Faktoren wird eine thermische Hysterese verursacht, welche Faktoren müssen verändert werden, um diese möglichst breit zu gestalten?
- ◆ Welche Faktoren sorgen für einen abrupten *High-Spin–Low-Spin*-Übergang, welche bewirken eher einen gradierten Temperaturverlauf von χ ?

Gemäß dem Tanabe-Sugano-Diagramm [Sug70] besitzen oktaedrisch koordinierte Fe(II)-Komplexe mit Liganden, die nur einen schwachen Einfluss auf die d-Elektronen des Zentral-Ions ausüben, einen aus dem 5D -Grundzustand des freien Ions hervorgehenden HS- $^5T_{2g}$ -Grundzustand, so z.B. das paramagnetische $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion. Für zunehmende Ligandenfeldstärken jedoch wird der aus dem 1I -Term des freien Ions hervorgehende LS- 1A_1 -Zustand in seiner Energie rasch abgesenkt, so dass er ab einer kritischen Ligandenfeldstärke Δ_{krit} zum Grundzustand des Komplexes wird. Nun ist die Ligandenfeldstärke $10 Dq$ nicht nur durch die Eigenschaften der Liganden gegeben, sondern auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstandes r . Eisen(II)-*Spin-Crossover*-Verbindungen sind vor allem Komplexe mit sechs Stickstoffliganden. Bei diesen beträgt r_{LS} typischerweise $1.96 - 2.00 \text{ \AA}$ und r_{HS} $2.16 - 2.20 \text{ \AA}$, d.h. Δr_{HS} beträgt $0.16 - 0.24 \text{ \AA}$. Diese großen Abstandsänderungen haben zur Folge, dass für *Spin-Crossover*-Verbindungen immer gilt: $10 Dq^{\text{HS}} < \Delta_{\text{krit}} < 10 Dq^{\text{LS}}$.

Für die Ligandenfeldstärke bedeutet dies:

$10 Dq^{\text{HS}} < 11.000 \text{ cm}^{-1}$	→	HS-Komplex
$10 Dq^{\text{HS}} \quad 11.500 - 12.500 \text{ cm}^{-1}$	→	<i>Spin-Crossover</i> -Komplex
$10 Dq^{\text{LS}} \quad 19.000 - 21.000 \text{ cm}^{-1}$	→	
$10 Dq^{\text{LS}} > 21.500 \text{ cm}^{-1}$	→	LS-Komplex

Nachdem damit die generellen Anforderungen genannt sind, stellt sich die Frage nach den Feinabstimmungen. Welche strukturellen Faktoren spielen hier eine Rolle? Nicht jeder Fe(II)-Komplex mit 6 Stickstoffliganden zeigt einen thermischen induzierten Spinübergang. So liegt z.B. $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{X}_2$ unabhängig von der Natur des Anions als LS-Komplex vor. Schwächt man die Ligandenfeldstärke des Komplexes durch Substitution eines Phenanthrolinliganden durch zwei *N*-koordinierte SCN^- -Ionen, gelangt man zu einer Verbindung, die bei 185 K einen diskontinuierlichen Spinübergang zeigt [Güt81]. In subtilerer Weise lässt sich die Ligandenfeldstärke durch Substitution am Liganden selbst variieren. Neben elektronischen Effekten, welche die Ligandenfeldstärke beeinflussen, bestimmen auch sterische Effekte, die auf den Fe–N-Bindungsabstand einwirken, die Parameter des Übergangs.

Ein wesentlicher - wenn auch lange Zeit vernachlässigter Faktor - ist die kooperative Wechselwirkung im Festkörper. Ein *Spin-Crossover* in Lösung verläuft immer graduell und lässt sich durch einen Boltzmann-Term beschreiben. Dies bedeutet, dass die meisten der beobachteten Effekte wie abrupte Übergänge, Hysterese und diskontinuierliche zweistufige Übergänge weniger durch molekulare als vielmehr durch kooperative Eigenschaften im Festkörper verursacht werden. Der Einfluss der aus der Kristallstruktur resultierenden Positionsfernordnung ist weitestgehend rein mechanischer Natur und lässt sich durch die Änderung des Komplexvolumens um 3 - 5 % beim Übergang vom LS- zum HS-Zustand erklären. In den meisten Fällen nehmen dabei nicht nur die Metall-Ligand-Abstände zu, sondern auch die Zellparameter vergrößern sich [Gui99]. Verringert man beispielsweise die Eisen-Konzentration in einem Mischkristall, so wird der Temperaturbereich des Übergangs immer breiter und T_C wandert zu tieferen Temperaturen [Güt78]. Kooperative Eigenschaften spielen keine Rolle mehr, es wird derselbe Temperaturverlauf wie in Lösung beobachtet. Auf der gleichen Basis lässt sich der Einfluss von nicht koordinierten Anionen auf den Übergang erklären. Häufig ist mit einem Wechsel des Anions auch ein Wechsel der Raumgruppe verbunden, bei welcher die Möglichkeit der Kompensation der Komplexvolumenänderung beim Übergang unterschiedlich ausgeprägt sein kann. Auch bei identischer Raumgruppe wird bei unterschiedlichen Anionen die Dichte verschieden sein, was den gleichen Effekt bewirken kann. Solvat-Moleküle besitzen den selben Einfluss auf die Kristallstruktur wie Anionen und sind deshalb ebenso für die Art des Übergangs entscheidend. Insbesondere die Anwesenheit von Kristallwasser kann zu drastischen Änderungen im Temperaturverhalten führen [Sor77, Güt80]. Eine Änderung der Raumgruppe beim Übergang vom LS zum HS Komplex äußert sich häufig in einem diskontinuierlichen Übergang [Kön87]. Entscheidend für das Auftreten einer Hysterese ist die in Kap. 2.1.7 eingeführte Größe der „Cooperativity“. Diese kooperativen Wechselwirkungen werden je nach Modell durch unterschiedlich benannte Parameter beschrieben, deren Funktion allerdings

identisch ist. Im Rahmen des in dieser Arbeit zur quantitativen Interpretation der Daten verwendeten mikroskopischen Zweistufenmodells, welches auf einem Ising-analogen Hamiltonian basiert [Bou95], werden diese intermolekularen Wechselwirkungen durch einen Parameter J beschrieben, der eine Art Spin-Spin-Austausch nach der „mean-field“-Näherung darstellt, aber nicht mit der Kopplungskonstante der Austauschwechselwirkung verwechselt werden darf. Der Wert von J hat einen Einfluß auf die Abruptheit des Übergangs (vgl. Abb. 2.1.11), zeigt jedoch keinen Effekt auf die Übergangstemperatur. Ist $J/k > T_C$, kann eine thermische Hysterese auftreten (vgl. Abb. 2.1.12). Je höher T_C liegt, desto stärker müssen demnach die kooperativen Wechselwirkungen sein, damit eine Hysterese auftreten kann. Das angewandte Ising-analoge Modell ist in weiten Teilen mit dem „Regular Solution“-Modell identisch [Kah93], besitzt aber Vorteile bei der Einführung korrekter Molekülschwingungen über Zustandsfunktionen. Ausgangspunkt ist der Hamiltonian Gl. 5.1:

$$\hat{H} = \frac{\Delta_0}{2} \hat{\sigma} + J \langle \sigma \rangle \hat{\sigma}, \quad (5.1)$$

wobei $\hat{\sigma}$ ein fiktiver Spin mit den Eigenwerten -1 für den LS-Zustand und +1 für den HS-Zustand (für weitere Details s. [Boc98]).

J ist umso größer, je ausgeprägter die Orbitalüberlappungen zwischen den Molekülen im Kristall sind. Eine hohe Dichte, kurze Metall-Metall-Abstände und möglichst keine trennenden, großen, nichtkomplexierten Anionen oder Solvensmoleküle, die eine Interaktion der Metallionen erschweren, begünstigen somit hohe „Cooperativity“-Parameter und damit das Auftreten einer Hysterese.

Aus Gl. 2.1.28 geht hervor, dass die Übergangstemperatur T_C durch das Verhältnis der Änderungen der Entropie sowie der Enthalpie beim Übergang bestimmt ist. Tabelle 5.1 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

$\Delta S_{\text{LS-HS}}$	$\Delta H_{\text{LS-HS}}$	T_C
klein	klein	mittel
klein	groß	groß
groß	klein	klein
groß	groß	mittel

Tabelle 5.1: Einfluss der Übergangsentropie und -enthalpie auf T_C

Die Übergangsentropie setzt sich dabei aus einem mehr nahezu fixen elektronischen Anteil, der auf den unterschiedlichen Spin- und Bahnentartungen der LS- bzw. HS-

Zustände beruht, einem vibronischen Anteil sowie der Mischungsentropie zusammen. Der Schwingungsanteil hängt von der Form der adiabatischen Potentiale der LS- bzw. HS-Zustände ab und ist damit ebenso abhängig von der Festkörperstruktur wie die Mischungsentropie.

Im Prinzip läßt sich die Übergangsentropie aus den kompensatorischen Effekten von Kristallfeldaufspaltungsenergie Δ und Spinpaarungsenergie P nach Gl. 5.2 abschätzen.

$$\Delta H_{\text{LS-HS}} \approx (\Delta - P)_{\text{HS}} - (\Delta - P)_{\text{LS}} \quad (5.2)$$

Da es jedoch keine geeignete Methode zur Abschätzung der Spinpaarungsenergie gibt bzw. die entscheidenden kooperativen Effekte in Gl. 5.2 nicht explizit berücksichtigt sind, ist diese Beziehung nicht wirklich hilfreich. Deshalb können zur Abschätzung von ΔH nur qualitative Argumente angeführt werden. Das wichtigste Argument ist dabei mechanischer Natur. Der Festkörperstruktur muss in der Lage sein, die beim Übergang auftretende Aufweitung der Koordination zu kompensieren. Dazu ist je nach strukturellen Gegebenheiten mehr oder weniger Energie nötig. Neben den Kristalleigenschaften spielt in dieser Hinsicht auch die Wahl der Liganden eine entscheidende Rolle. So sollten einzähnige Liganden viel eher in der Lage sein, der Aufweitung ohne größeren Widerstand zu folgen als zwei- oder gar dreizähnige Liganden, bei denen die einzelnen Bindungen im Liganden selbst unveränderlich sind und daher neben den Metall-Ligand-Abständen auch die Ligand-Metall-Ligand-Winkel Änderungen unterworfen sein müssen. Dies erzeugt zusätzliche Spannung in der Koordinationssphäre, was unmittelbar eine Erhöhung der Übergangsenthalpie zur Folge hat.

Um demnach möglichst hohe Übergangstemperaturen zu realisieren, sollte nach der Gleichung $T_C = \Delta H_{\text{LS-HS}} / \Delta S_{\text{LS-HS}}$ (s. auch Tab. 5.1) entweder die Übergangsentropie möglichst klein oder die Übergangsenthalpie möglichst groß sein. Ersteres läßt sich relativ schwer beeinflussen, dagegen lassen sich Liganden leicht variieren und damit v.a. ΔH recht einfach verändern.

Die einleitend genannten Anforderungen an *Spin-Crossover*-Komplexe für mögliche Anwendungen als Speichermedium, Schalter oder Sensor sollten bevorzugt bei Verwendung von zwei- und vor allem dreizähnigen Liganden, räumlich kleinen Anionen und bei Fehlen von zusätzlichen Solvensmolekülen, die eine große Übergangsenthalpie sowie eine ausgeprägte kooperative Wechselwirkung begünstigen, auftreten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, diese Überlegungen gezielt experimentell zu überprüfen. Dazu wurden Fe(II)-Komplexe mit zweizähnigen (pybzim) bzw. dreizähnigen Liganden (bzimpy, tzimpy) und variablen Anionen magnetisch charakterisiert. Der ebenfalls entscheidende Einfluss des Kristallwassers kann dabei nur empirisch untersucht werden, da eine gezielte synthetische Variation nicht oder nur in Ansätzen möglich ist.

Die chemische Struktur der verwendeten Liganden ist in Abbildung 5.1 gezeigt.

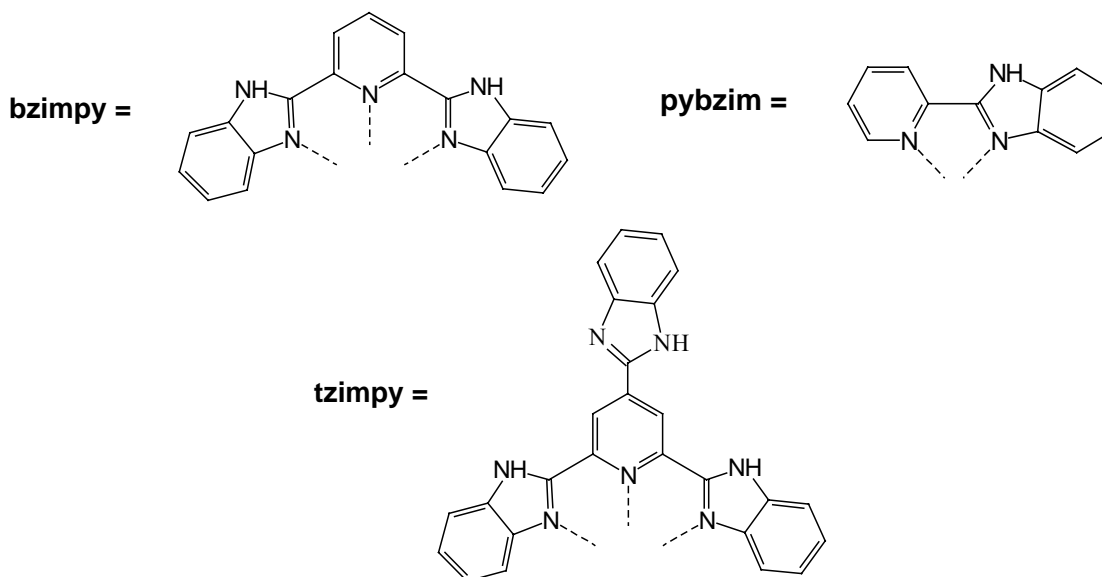


Abbildung 5.1: Chemische Struktur der verwendeten Liganden

Als Anionen wurden Sulfat und Perchlorat sowie das räumlich wesentlich anspruchsvollere Tetraphenylborat verwendet. Der Ligand bzimpy-1H ist selbst einfach negativ geladen, weshalb der entsprechende Fe(II)-Komplex keine zusätzlichen Anionen besitzt und daher besonders ausgeprägte kooperative Wechselwirkungen zeigen könnte. Alle Komplexe wurden magnetisch untersucht, indem ihre Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur über einen weiten Temperaturbereich gemessen wurde. Einzelne Proben wurden mehrfach und mit beiden zur Verfügung stehenden Messapparaturen untersucht. Um möglicherweise vorhandene Hystereseeffekte zu detektieren, ist es notwendig, entgegen dem sonst üblichen Verfahren nicht nur beim Aufheizen sondern auch beim Abkühlen zu messen. Aus apparativen Gründen ist es hierbei wesentlich schwieriger, ein ausreichendes thermodynamisches Gleichgewicht zu gewährleisten sowie die Temperatur exakt zu bestimmen. Die Messungen wurden „dynamisch“ durchgeführt, d.h. es wurde nicht gewartet, bis die Temperatur einen fixen Wert erreicht hat, sondern direkt während des Heiz- bzw. Kühlvorganges gemessen. Daraus resultiert eine größere Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung von ca. ± 2 K.

Für einzelne Messungen wurden je nach Apparatur oder Messmodus unterschiedliche Symbole in den graphischen Abbildungen verwendet. Auf Legenden wurde in diesen Fällen verzichtet, da diese keine wichtigen Informationen enthalten würden.

Bei Berücksichtigung einer möglichen paramagnetischen Verunreinigung mit Fe(III)-Ionen berechnet sich die Gesamtsuszeptibilität einer Fe(II)-*Spin-Crossover*-Verbindung nach Gl. 5.3:

$$\chi_{\text{mol}} = x_{\text{HS}} \left(\frac{2N_{\text{A}} g_{\text{HS}}^2 \mu_{\text{B}}^2}{T - \Theta_{\text{HS}}} + \text{TIP}_{\text{HS}} \right) + (1 - x_{\text{P}} - x_{\text{HS}}) \cdot \text{TIP}_{\text{LS}} + x_{\text{P}} \left(\frac{35N_{\text{A}} g_{\text{P}}^2 \mu_{\text{B}}^2}{12T - \Theta_{\text{P}}} + \text{TIP}_{\text{P}} \right) \quad (5.3)$$

Im Folgenden werden die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen einzeln vorgestellt. Am Ende dieses Kapitels erfolgt eine Zusammenfassung der aufgefundenen Tendenzen.

[Fe(bzimp_y)₂](ClO₄)₂ · 0.25 H₂O (Febzcl)

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{bzimp}_y)_2](\text{ClO}_4)_2$ wurde erstmals von Addison *et al.* beschrieben [Add87]. Die spektroskopischen Eigenschaften dieses Komplexes sowie das Verhalten in diversen Lösungsmitteln wurden von Linert *et al.* untersucht [Str93, Lin94]. Die im Folgenden beschriebenen magnetischen Eigenschaften wurden in [Boc97a, Boc98] veröffentlicht.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Febzcl wurde an vier verschiedenen Proben bestimmt – mit vier unterschiedlichen Resultaten. In den Abbildungen 5.2 - 5.4 sind die daraus errechneten effektiven magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt.

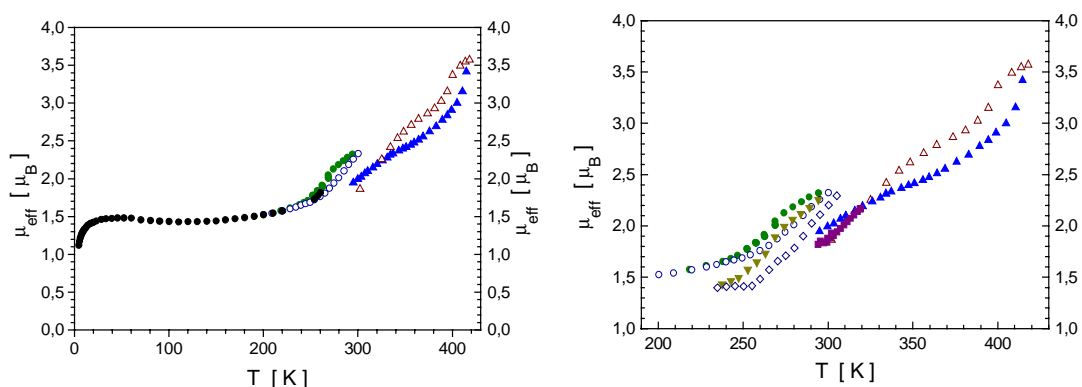


Abbildung 5.2: Effektives magnetisches Moment der ersten Probe von Febzcl (verschiedene Messungen). In der rechten Abbildung sind die entscheidenden Temperaturbereiche vergrößert.

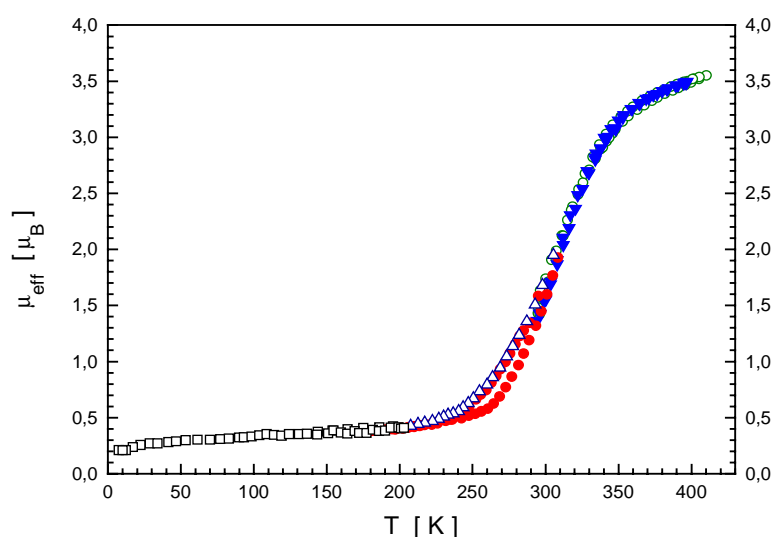


Abbildung 5.3: Effektives magnetisches Moment der zweiten Probe von Fe₂Cl₂.

Die dritte Probe wurde mehrheitlich von L. Dihan untersucht, die Ergebnisse sind in [Boc00] dargestellt.

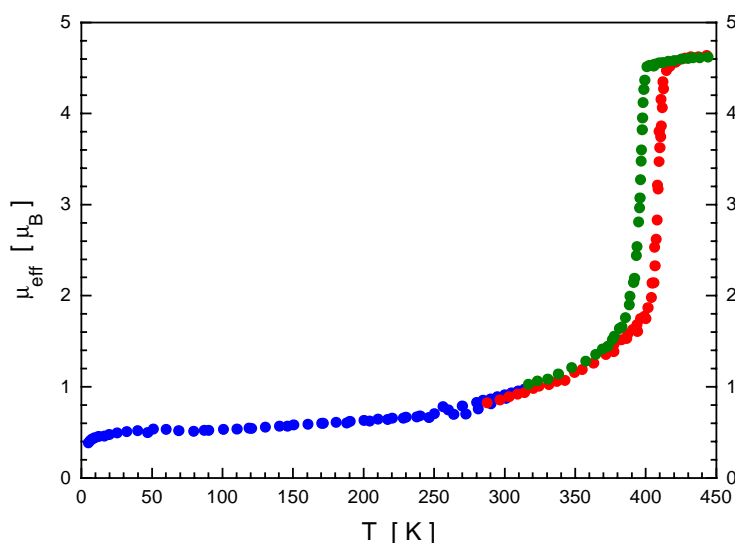


Abbildung 5.4: Effektives magnetisches Moment der vierten Probe von Fe₂Cl₂.

Schon die Untersuchung der ersten Probe zeigt kein eindeutiges Ergebnis. Ohne Zweifel durchläuft der untersuchte Komplex einen *Spin-Crossover*. Als problematisch stellt sich vor allem die Tatsache dar, dass sich der Komplex bei Raumtemperatur im Übergangsbereich befindet. Je nach Historie der Probe finden sich deshalb unterschiedliche Werte der Suszeptibilität. Solche Unterschiede beim Wechsel der beiden Messapparaturen wurden bei keiner anderen Probe festgestellt. Bei 410 K besitzt die Probe ein effektives magnetisches Moment von ca. $3.6 \mu_B$. Dies ist weit weniger als für einen HS-Fe(II)-Komplex zu erwarten wäre ($\sim 5.4 \mu_B$). Allerdings scheint bei

Betrachtung des $\mu_{\text{eff}}(T)$ -Verlaufes der *Spin-Crossover* bei dieser Temperatur nicht beendet zu sein. Ähnlich unvollständig ist der Übergang auf der Tieftemperaturseite. Hier verbleibt bei 4 K ein magnetisches Moment von über $1 \mu_B$.

Unvollständige Übergänge auf der Tieftemperaturseite können zweierlei Ursachen besitzen. Zum einen führen Kristalldefekte dazu, dass bei einzelnen Metallatomen kein Übergang stattfindet und der HS-Zustand über den gesamten Temperaturbereich begünstigt ist [Had80]. Zum anderen führen Alterungsprozesse oftmals zu einer partiellen Oxidation der Komplexe zu Fe(III)-HS-Verbindungen. Tatsächlich konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie für diese Probe die Anwesenheit von Fe(III)-HS-Zentren nachgewiesen werden.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen weist die frisch präparierte zweite Probe einen deutlich verringerten Anteil an Eisen(III)-*High-Spin*-Molekülen auf. Bei 4.5 K ist nur noch ein magnetisches Restmoment von $0.24 \mu_B$ feststellbar. Im Vergleich zur ersten Probe kommt es hier bei Raumtemperatur zu einem kontinuierlichen Verlauf. Der Übergang ist bei 350 K beendet und oberhalb von 300 K ist keine Hysterese mehr nachweisbar. Auch diese Probe zeigt einen im Hochtemperaturbereich unvollständigen Übergang, wobei μ_{eff} im Gegensatz zur ersten Probe auf einen Sättigungswert zustrebt ($\mu_{\text{eff}}(410 \text{ K}) = 3.55 \mu_B$).

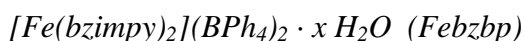
Da diese Suszeptibilitätsdaten nicht vollständig konsistent mit temperaturabhängigen IR-Daten sind (letztere zeigen eine Fortsetzung des *Spin-Crossovers* über 400 K [Ren97]), wurde eine weitere, dritte Probe bei höheren Temperaturen untersucht. Diese Messungen zeigen deutlich einen kontinuierlichen Übergang zwischen 300 und 400 K, währenddem μ_{eff} von 0.9 auf $2.4 \mu_B$ ansteigt. Bei 403 K folgt ein abrupter Übergang innerhalb weniger K auf $4.5 \mu_B$. Dieser zweite Schritt zeigt eine Hysterese mit einer Breite von ca. 20 K und ist ebenfalls vollkommen reversibel [Boc00].

Die Untersuchungen an einer frisch synthetisierten vierten Probe zeigen erneut leicht veränderte Ergebnisse. Diese Probe besitzt bei tiefen Temperaturen ähnlich wie Probe 2 ein verhältnismäßig kleines Restmoment von ca. $0.4 \mu_B$, was einem Fe(III)-Anteil von etwa 0.5 % entspricht. Im Gegensatz zu Probe 3 ist bei dieser Probe kein zweistufiger *Spin-Crossover* zu beobachten. Bei ca. 410 K erfolgt ein abrupter reversibler Übergang. Dieser zeigt eine Hysterese mit einer Breite von ca. 15 K und endet bei $4.63 \mu_B$.

Bei Febzcl zeigt sich besonders deutlich der Einfluss der Präparation sowie der Probenbehandlung auf die physikalischen Eigenschaften. Je nach Ausfällungsgeschwindigkeit bei der Synthese wird mehr oder weniger Wasser mit eingeschlossen. Die Kristallstrukturanalyse einer Probe (die nicht für magnetische Untersuchungen zur Verfügung stand) ergab einen Gehalt an 0.25 Molekülen Kristallwasser pro Metallkomplex [Boc97]. Da die Elementaranalyse relativ unempfindlich gegenüber

zusätzlichen Wassermolekülen ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die magnetisch untersuchten Proben einen variablen Wasseranteil zwischen 0 und 2 mol besitzen. Die damit einhergehenden strukturellen Änderungen werden als wesentliche Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse der magnetischen Messungen angesehen. Addison *et al.* fanden für den wasserfreien Komplex einen kontinuierlichen Anstieg des effektiven magnetischen Momentes von $0.6 \mu_B$ bei 6 K auf $2.8 \mu_B$ bei 300 K [Add87].

Der beobachtete stufenweise Übergang bei Probe 3 kann mit Hilfe der Annahme zweier Subgitter mit unterschiedlichem thermischen Verhalten erklärt werden [Hin96]. Während alle Zentren des Typs A einen allmählichen Spinübergang ohne Hysterese mit $T_C = 330$ K vollziehen, findet der *Crossover* der Spezies B abrupt bei $T_C = 400$ K statt und zeigt eine Hysterese. Die Existenz einer Hysterese ist mit dem Parameter der kooperativen Wechselwirkung verbunden; sie kann nur auftreten wenn $J/k > T_C$. Diese Bedingung erfordert einen sehr hohen Wert von J , der bei den vorhandenen Eisen-Eisen-Abständen von 10 \AA [Boc97] nicht mittels durch den Raum wirkender magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erklärt werden kann. Da bei detaillierter Betrachtung der Kristallstruktur auch keine signifikanten Orbitalüberlappungen benachbarter Moleküle, welche eine zweite Wechselwirkungsmöglichkeit der Metallzentren untereinander darstellen können, anzunehmen sind, bleibt die Frage nach der Herkunft dieser starken Spin-Spin-Wechselwirkung leider offen. Das Verhalten von Probe 4 kann ebenfalls durch das Vorhandensein zweier Untergitter erklärt werden. Allerdings ist in diesem Falle deren Übergangstemperatur identisch und liegt bei 400 K. Theoretische Berechnungen und Anpassungen an die experimentellen Daten (Details und zugrundeliegende Gleichungen s. [Boc00]) führten zu folgenden Parametern: $J_A/k = 837$ K, $J_B/k = 411$ K, $J_{AB}/k = 132$ K, $g_{HS} = 2.132$, $\Delta H = 13.9$ kJ/mol, $\Delta S = 34.7$ J/(K·mol). Die aus den magnetischen Messungen ermittelten thermodynamischen Daten stimmen sehr gut mit den kalorimetrisch bestimmten Werten von $\Delta H = 15.4$ kJ/mol, $\Delta S = 40.0$ J/(K·mol) überein.



Auch bei Febzbp findet ohne Zweifel ein Spinübergang statt, der allerdings nur in einem gewissen Bereich reversibel ist. Die Verbindung zeigt bei 4.4 K ein magnetisches Restmoment von $0.92 \mu_B$. Bei etwa 270 K beginnt der Übergang von der *Low-Spin*- in die *High-Spin*-Form, der bei ca. 370 K abgeschlossen ist. Bei 400 K besitzt Febzbp ein magnetisches Moment von $5.62 \mu_B$. Dieser Wert bleibt beim Abkühlen auf 4.5 K jedoch weitestgehend erhalten. Die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes dieses Komplexes ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

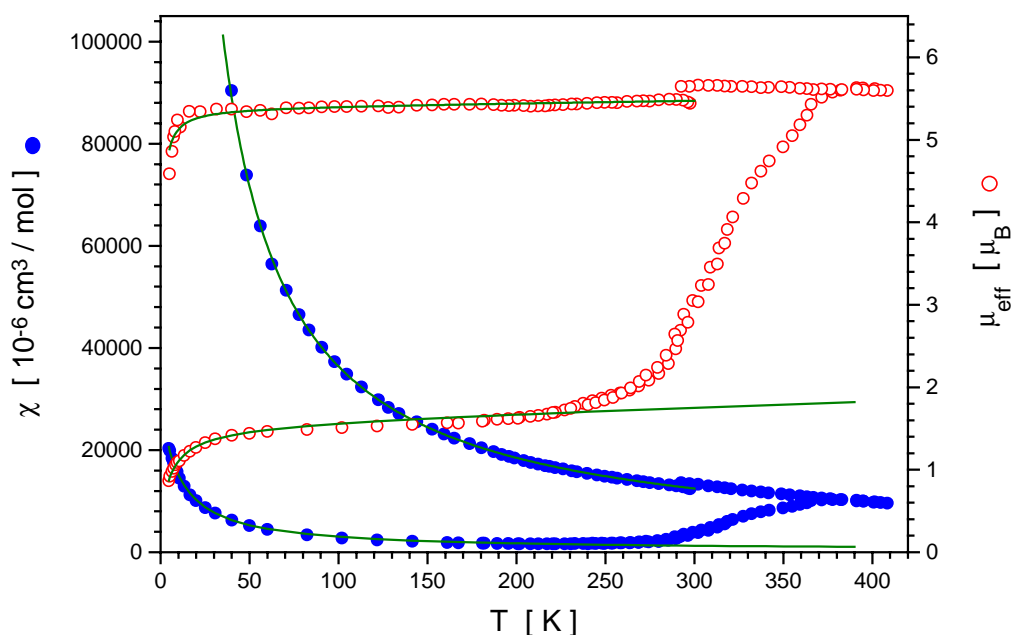


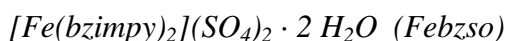
Abbildung 5.5: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Der Sprung bei 290 K ist durch die unterschiedliche Molmasse begründet, die zur Berechnung der Suszeptibilität herangezogen wurde.

Die magnetischen Untersuchungen an der Verbindung $\text{Fe}(\text{bzimpy})_2$ zeigen, dass der Einfluss von Lösungsmittelmolekülen - in diesem Falle Kristallwasser - noch drastischer ausfallen kann als im Falle von $\text{Fe}(\text{bzimpy})_2$. Bei Raumtemperatur besitzt die Verbindung 4 Moleküle Kristallwasser [Boc98]. Diese gehen jedoch bei Erwärmung auf 410 K verloren und werden auch beim Abkühlen nicht wieder in den Kristall eingebaut. Die wasserfreie Verbindung verhält sich paramagnetisch.

Auch in diesem Falle ist der *Spin-Crossover* des Tetrahydrats am Tieftemperaturende nicht vollständig. Wiederum konnte mittels ESR-Spektroskopie die Anwesenheit von Fe(III)-Ionen einwandfrei nachgewiesen werden [Boc98]. Die Anpassung der Tieftemperaturdaten an Gl. 5.3 ($x_{\text{HS}} = 0$) ergab einen Fe(III)-Anteil von 6.8 % mit einer Weiss'schen Konstante Θ von -9.8 K. Dieser hohe Θ -Wert der Eisen(III)-Komponente, die sich auf den gleichen Gitterplätzen wie die Eisen(II)-Komponente befindet, deutet an, dass starke kooperative Kräfte zwischen den Metallzentren vorhanden sind.

Im Hochtemperaturbereich ist der Übergang bei diesem Komplex vollständig, das effektive magnetische Moment besitzt einen für paramagnetische Fe(II)-Komplexe typischen Wert. Für die wasserfreie Spezies konnten mittels Anpassung an Gl. 2.1.8 (abzüglich der 6.8 % an Fe(III)-Komplex) folgende Parameter ermittelt werden: $g = 2.19$, $\Theta = -0.7 \text{ K}$, wobei der Abfall zu tiefsten Temperaturen auch durch

Nullfeldaufspaltung hervorgerufen werden kann. In der Arbeitsgruppe von Prof. Boca durchgeführte Suszeptibilitätsmessungen an der isolierten Zwischenstufe $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ergaben, dass auch dieser Komplex über den gesamten Temperaturbereich paramagnetisch ist, d.h. im HS-Zustand vorliegt. Lediglich der Tetrahydrat-Komplex durchläuft einen Spinübergang, der mit folgenden Parametern beschrieben werden kann: $\Delta H = 14.9 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 45.2 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$, $J/k = -226 \text{ K}$, $T_C = 315 \text{ K}$ (berechnet nach den in [Boc98] aufgeführten Gleichungen). Dieser negative Wert der Kopplungskonstanten zeigt gemäß Gl. 5.1 an, dass sich die Eisenzentren bevorzugt mit Nachbarn der gleichen Spinausrichtung umgeben, dieser kooperative Effekt ferromagnetischer Natur aber den Grenzwert $J_c/k > T_C$ unterschreitet, so dass keine Hysterese auftritt.



Diese Verbindung wurde lediglich im Temperaturbereich zwischen 290 und 410 K magnetisch untersucht, da aus dem Tieftemperaturverhalten keine neuen Erkenntnisse zu erwarten waren. Mit steigender Temperatur nimmt das effektive magnetische Moment moderat zu. Es handelt sich hierbei vermutlich ebenfalls um einen *Spin-Crossover*-Komplex, der allerdings einen äußerst graduellen Übergang über mehrere 100 K zeigt. Selbst bei 410 K liegt der Anteil der *High-Spin*-Fraktion bei unter 15 %. Der Hauptanteil bleibt auch bei dieser Temperatur im *Low-Spin*-Zustand. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

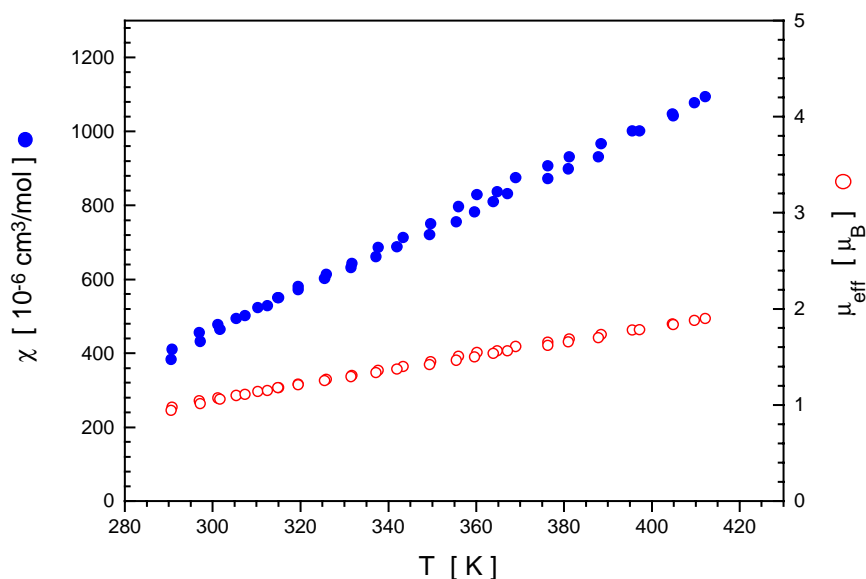
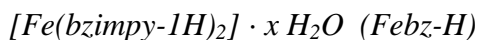


Abbildung 5.6: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.



Es wurden zwei verschiedene Proben von Febz-H bei unterschiedlichen Bedingungen im Temperaturbereich zwischen 4,5 und 510 K magnetisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 5.7 und 5.8 zusammengefasst.

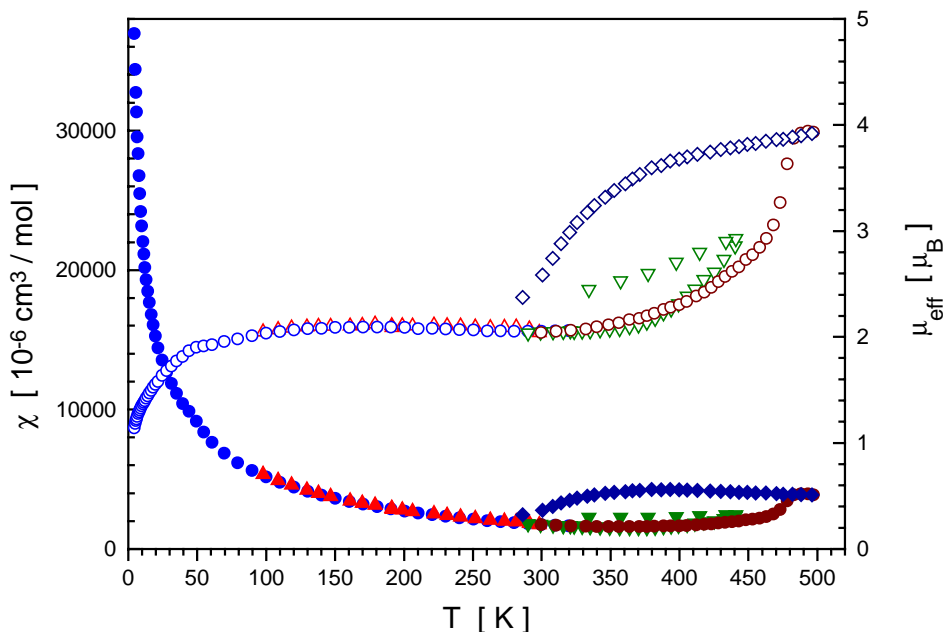


Abbildung 5.7: Suszeptibilität (geschlossene Symbole) und effektives magnetisches Moment (offene Symbole) vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (erste Probe).

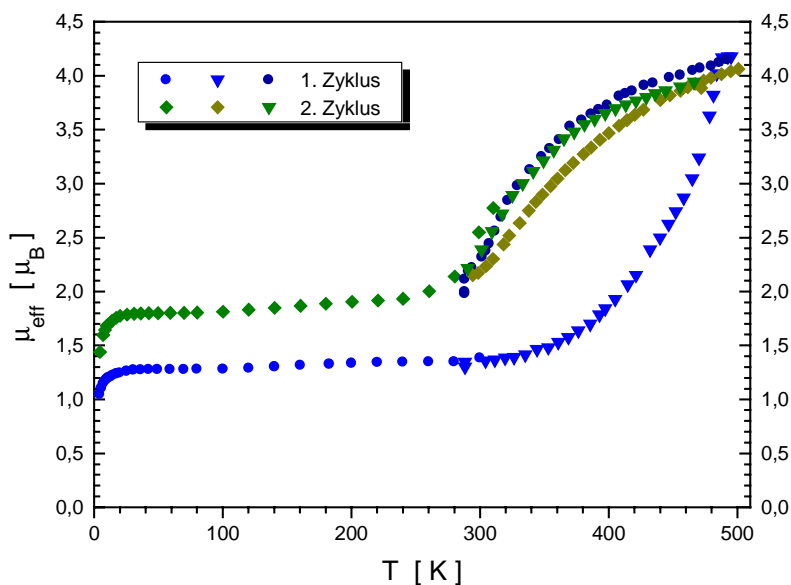


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes der zweiten Probe von $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Abgebildet sind zwei Messzyklen.

Die erste Probe ist durch ein vergleichsweise hohes magnetisches Moment charakterisiert, das zwischen 50 und 400 K einen relativ stabilen Wert von ca. $2 \mu_B$ besitzt. Möglicherweise liegt hier ein größerer Teil der Eisenzentren in der Oxidationsstufe +3 vor. Denkbar sind auch Kristalldefekte, die bei einzelnen Molekülen einen Übergang verhindern und dafür sorgen, dass diese Fe(II)-Zentren im gesamten Temperaturbereich in ihrer HS-Form vorliegen. Der Abfall unterhalb 50 K ist auf Nullfeldaufspaltung der Eisenionen zurückzuführen.

Die Messungen an einer zweiten Probe zeigen, dass die Annahme von Kristalldefekten als Ursache des unvollständigen Übergangs am Tieftemperaturende wahrscheinlicher ist. Die ursprüngliche Probe besitzt ein deutlich niedrigeres Plateau als eine auf 500 K aufgeheizte und wieder abgekühlte Probe ($\sim 6\%$ HS-Fe(II) im Vergleich zu $\sim 12.5\%$, bei Abwesenheit von Fe(III)). Da kein Oxidationsmittel (außer Luftsauerstoff) anwesend ist, sollte eine Oxidation zu Eisen(III) während der Messung sehr unwahrscheinlich sein. Eher kommt es durch den Austritt eines Teils des Kristallwassers zu Defekten, welche die HS-Konfiguration am Eisen begünstigen.

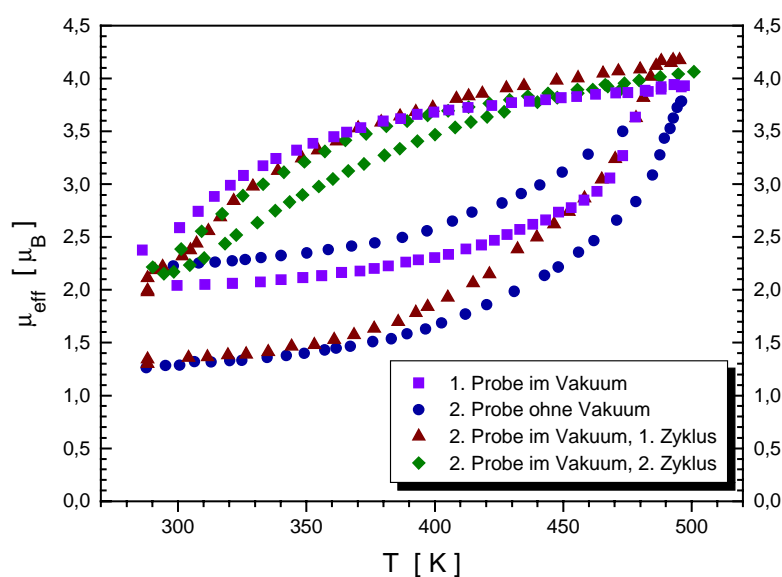


Abbildung 5.9: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes von $[\text{Fe}(\text{bzimp-1H})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aller Proben im Bereich 280 - 510 K

Interessanter als der Tieftemperaturteil ist das Verhalten bei höheren Temperaturen, welches in Abbildung 5.9 zusammengefasst ist. Beide Proben zeigen ab 400 K einen Anstieg des effektiven magnetischen Momentes, der rasch steiler wird, bis μ_{eff} bei etwa 480 K einen Sättigungswert von ca. $4.1 \mu_B$ erreicht. Dieser bleibt während des Abkühlvorganges lange Zeit erhalten. Erst unterhalb 350 K kommt es zu einer merklichen Absenkung des Wertes. Das effektive magnetische Moment bei 285 K liegt

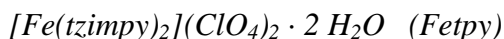
dabei im Vergleich zur ursprünglichen Probe um $0.3 - 0.7 \mu_B$ höher. Auch weiteres Abkühlen führt zu keiner Angleichung der Werte. Erhitzt man diese Probe ein zweites Mal, erhält man im Vergleich zum 1. Zyklus recht unterschiedliche Resultate. Auch hier kommt es zu einem Anstieg des magnetischen Momentes mit steigender Temperatur auf $4.1 \mu_B$, allerdings verläuft der Übergang viel flacher und beginnt bei niedrigeren Temperaturen. Beim erneuten Abkühlen ist eine Hysterese zu beobachten. Der 2. Zyklus ist komplett reversibel. Da der 1. Zyklus irreversibel verläuft, kann man die beobachteten Unterschiede zwischen Aufheizen und Abkühlen nicht als Hysterese bezeichnen. Vergleichbare Ergebnisse erhielten Kahn *et al.* bei Untersuchung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$, hyetrz = 4-(2'-Hydroxyethyl)-1,2,4-triazol [Gar97]. Das Trihydrat vollzieht bei 370 K unter Verlust des Kristallwassers einen abrupten *Spin-Crossover*, während der resultierende wasserfreie Komplex bei $T_C = 108$ K eine reversible Hysterese mit einer Breite von 15 K zeigt

Nach der Kristallstrukturanalyse besitzt der Ausgangskomplex zwei Moleküle Wasser pro Elementarzelle. Ähnlich wie bei Febzbp, das während des Aufheizens durch den Verlust seines Kristallwassers einen Farbumschlag von grün nach rot zeigt, ändert sich auch bei Febz-H mit steigender Temperatur die Farbe von dunkelviolett nach dunkelgrün. Dieser Umschlag ist irreversibel, auch bei Abkühlung auf 5 K behält die Probe diese dunkelgrüne Farbe bei. Im Gegensatz zu Febzbp zeigt Febz-H keinen signifikanten Gewichtsverlust beim Aufheizen. Es ist daher anzunehmen, dass maximal ein Molekül Wasser freigesetzt wird. Vermutlich existieren strukturelle Unterschiede zwischen der Originalprobe von Febz-H und der Probe des zweiten Messzyklus. Als Ursache dafür kann auch hier die Veränderung im Kristallwassergehalt betrachtet werden. Fraglich ist, ob $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ selbst überhaupt einen Spinübergang zeigt oder das beobachtete Verhalten durch den bei steigender Temperatur ansteigenden Anteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2] \cdot (2-x) \text{H}_2\text{O}$, verursacht wird, der im Hochtemperaturbereich als *High-Spin*-Komplex vorliegt. Dieser Komplex selbst zeigt einen *Spin-Crossover* mit $T_C = 354$ K und einer Hysteresebreite von 25 K. Der unvollständige Übergang am Hochtemperaturlimit hat ähnliche Gründe wie der am Tieftemperaturlimit, d.h. auch hier sorgen Defektstrukturen dafür, dass einige der Eisenzentren in ihrer LS-Konfiguration bleiben.

Interessant ist das Verhalten der Originalprobe bei Messung ohne Vakuum (Abb. 5.9). Hier kommt es zu einer Verschiebung der Übergangstemperatur zu noch höheren Werten; auch das Verhalten beim Abkühlen ist unterschiedlich. Es ist zwar bekannt, dass *Spin-Crossover* auch durch Druck induziert werden können bzw. sich durch Anlegen von äußeren Drücken in Lage und Form verändern [Jef97], allerdings sind dafür meistens Drücke von einigen 100 - 1000 bar notwendig. Die beobachteten

Unterschiede sind hier vielmehr dadurch erklärbar, dass die Kristallwassermoleküle bei reduziertem Druck leichter flüchtig sind und daher bei niedrigeren Temperaturen aus der Probe entweichen.

Der Eisen(II)-Komplex der deprotonierten Form des bzimpy-Liganden besitzt in dieser Serie die außergewöhnlichsten magnetischen Eigenschaften, die während des 1. Zyklus gemessene Übergangstemperatur von 455 K ist die höchste bislang für eine Komplexverbindung beschriebene. Die Übergangstemperatur T_C kann gesteuert werden, indem entweder die Übergangsenthalpie erhöht oder die Übergangsentropie verkleinert wird. Da dreizählige Liganden wie bzimpy die Aufweitung des Metall-Liganden Abstandes beim Übergang im Vergleich zu zweizähligen Liganden wie pybzim aus sterischen Gründen erschweren, ist bei ihnen die Übergangsenthalpie höher und damit T_C bei recht hohem Temperaturen angesiedelt. Bei Febz-H treffen beide Faktoren zu, d.h. durch die zusätzliche negative Ladung ist der Ligand noch unflexibler (ΔH^\uparrow), und durch das Fehlen von nichtkomplexierten Anionen sollte die Unordnung beim Übergang nur moderat zunehmen (ΔS^\downarrow). Die magnetischen Untersuchungen bestätigen diese Überlegungen in weiten Teilen.



Die Untersuchungen an Fetpy sind nicht vollständig abgeschlossen, die aufgeführten Ergebnisse sind daher als vorläufig zu betrachten.

Die Originalprobe von $[Fe(tzimpy)_2](ClO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ enthält laut analytischen Daten zwei Moleküle Wasser. Während des Anlegens von Vakuum verliert die Probe relativ stark an Gewicht, so dass davon auszugehen ist, dass die Verbindung bei 5 mbar Druck kein Kristallwasser mehr enthält. Dies würde bedeuten, dass in diesem Falle das Wasser nur sehr lose gebunden ist und schon durch einfaches Vakuumziehen ohne Temperaturerhöhung entfernt werden kann. Das magnetische Verhalten der wasserfreien Probe ist im Vergleich zur Originalprobe völlig unterschiedlich. Während letztere bei Raumtemperatur als HS-Komplex vorliegt, zeigt erstere bei etwa 320 K einen sehr abrupten *Spin-Crossover*. Dieser ist an beiden Enden vollständig. Das beobachtete magnetische Moment unterhalb Raumtemperatur wird hauptsächlich vom temperatur-unabhängigen Paramagnetismus der Fe(II)-Ionen erzeugt, der Anteil an HS-Molekülen (Fe(II) oder Fe(III)) ist kleiner als 1 %. Aus den Hochtemperaturdaten errechnet sich der g-Faktor des Eisens zu 2.08. Abbildung 5.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes.

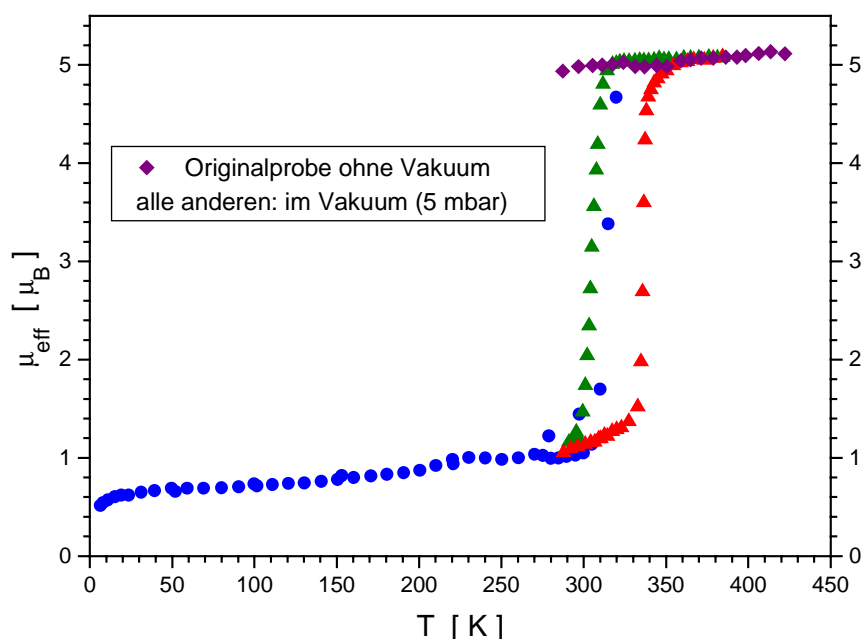


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes von $[\text{Fe}(\text{tzimpv})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Das effektive magnetische Moment der wasserfreien Probe steigt von $1.1 \mu_B$ bei 300 K auf $5.1 \mu_B$ bei 400 K. Der eigentliche Übergang findet dabei innerhalb von 10 K statt. Aus $T_C(\uparrow) = 336.5 \text{ K}$ und $T_C(\downarrow) = 306.5 \text{ K}$ ergibt sich eine Hysteresebreite von 30 K mit $T_C = 321.5 \text{ K}$. Dieses Verhalten verlangt wiederum einen hohen Wert des Parameters der kooperativen Wechselwirkung, d.h. J/k muss größer als 321.5 K sein.

Die wasserhaltige Originalprobe liegt bis 290 K im HS-Zustand vor. Da Tieftemperaturmessungen ohne Anlegen eines Vakuums technisch nicht möglich waren, konnte nicht überprüft werden, ob diese Verbindung bei tieferen Temperaturen einen Spinübergang zeigt.

Ausgangsidee der Synthese von Fetpy war, den Einfluss der „Cooperativity“ zu untermauern. Durch den sterisch anspruchsvolleren Liganden sollte es zu größeren Intermetallabständen und dadurch zu verminderten kooperativen Wechselwirkungen kommen. Im Vergleich zu Febzcl sollte es daher zu einem etwas graduelleren Übergang ohne Hysterese kommen. Voraussetzungen für diese Überlegung sind allerdings ein identischer Gehalt an Kristallwasser sowie eine Kristallisation in der gleichen Raumgruppe. Diese Bedingungen scheinen nicht erfüllt. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich daher auf dieser Basis nicht miteinander vergleichen. Entgegen der Ausgangsidee zeigt Fetpy sehr wohl einen abrupten Übergang mit relativ breiter Hysterese. Vermutlich bietet die zusätzliche bzimpy-Gruppe durch Überlappungen mit

Nachbarmolekülen einen ausgezeichneten Pfad für kooperative Wechselwirkungen, der den Nachteil größerer Metall-Metall-Abstände mehr als kompensiert. Die Anordnung aromatischer Liganden in Schichten führt oft zum Auftreten breiter Hysteresen [Zho98]. Wird die Probe auf 4.5 K abgekühlt und wieder aufgeheizt, verschiebt sich der Beginn des Übergangs um 20 K zu tieferen Temperaturen.



Diese Verbindung zeigt einen sehr graduellen Spinübergang, der im Hochtemperaturbereich vollständig, im Tieftemperaturbereich jedoch sehr unvollständig ist. Das effektive magnetische Moment steigt von $2.9 \mu_{\text{B}}$ bei 70 K auf $5.4 \mu_{\text{B}}$ bei 420 K an, der eigentliche Übergang besitzt dabei eine Breite von etwa 300 K. Dies zeigt deutlich, dass es sich hierbei um einen Komplex mit minimaler „Cooperativity“ handelt ($J \sim 0$). Der Hochtemperaturwert entspricht einem g-Faktor von 2.2. Unterhalb 30 K kommt es aufgrund der Nullfeldaufspaltung der Eisenionen zu einem Abfall des magnetischen Momentes. Die Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

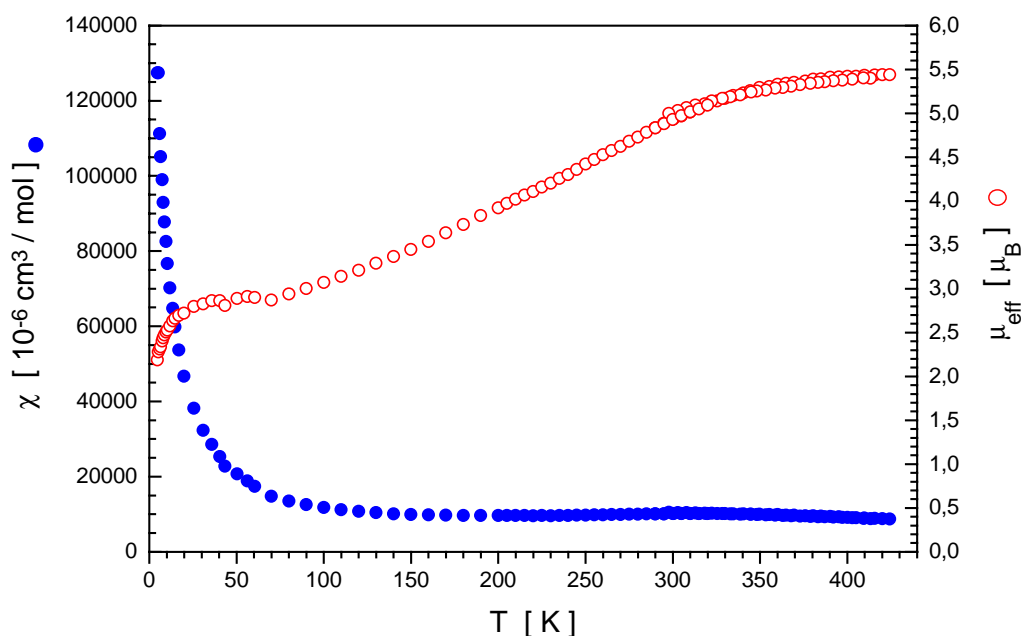
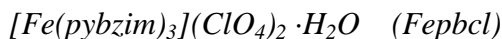


Abbildung 5.11: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{BPh}_4)_2$

Der Übergang zeigt keine Hysterese. Selbst bei 50 K liegen noch ca. 28 % der Eisenzentren in ihrer HS-Form vor. Ob sich darunter auch Fe(III)-Ionen befinden, konnte aufgrund fehlender ESR-Untersuchungen nicht geklärt werden.



Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{ClO}_4)_2$ wurde mehrfach beschrieben und magnetisch charakterisiert [Goo72, Sam73, Sas73, Sam76, Boc97b, Dlh97]. Dieser Komplex wurde ausgewählt, eine weitere Untersuchungsmethode für *Spin-Crossover*-System zu testen: die Röntgenabsorptionsspektroskopie. Temperaturabhängige EXAFS-Messungen sollten es ermöglichen, die Aufweitung der Metall-Liganden zu verfolgen. Um sicherzustellen, dass die Eigenschaften der vorliegende Probe mit denjenigen identisch sind, die bereits publiziert wurden, wurde die magnetische Charakterisierung wiederholt. Abbildung 5.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes.

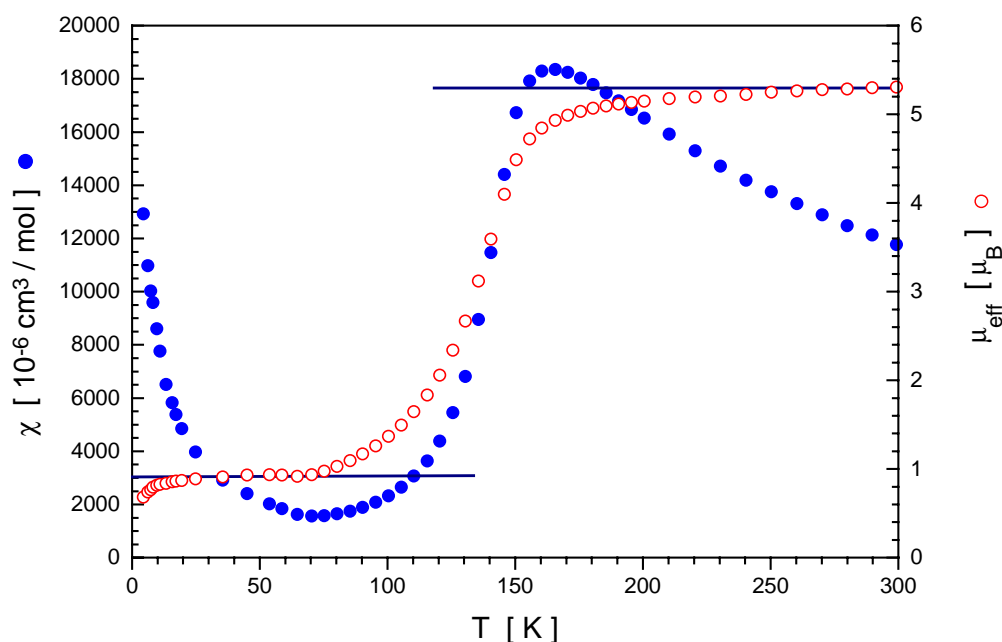


Abbildung 5.12: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment vs. Temperatur von $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fepbcl zeigt einen um 138 K zentrierten Übergang (141 K in [Boc97b]) mit einer Gesamtbreite von etwa 80 K. Damit eignet er sich vorzüglich für EXAFS-

Untersuchungen, die bei den vorhandenen apparativen Voraussetzungen einen nicht zu abrupten Übergang unterhalb Raumtemperatur erfordern.

Es wurden 32 Messungen im Temperaturbereich zwischen 50 und 300 K durchgeführt. Die zur quantitativen Anpassung notwendigen Phasen- und Amplitudenfunktionen der Eisen-Stickstoff-Streupfade wurden aus einer FEFF-Simulation des strukturell charakterisierten Komplexes $[\text{Fe}(\text{bzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$ (Febzcl) gewonnen. Um die Zahl der variablen Parameter möglichst klein zu halten, wurden folgende Restriktionen eingeführt: Die Zahl der Atome der ersten Schale wurde auf 6 fixiert. Alle Stickstoffatome besitzen den gleichen Abstand zum Eisen und weisen einen identischen Debye-Waller-Faktor auf. Die Abweichung des Energieursprungs ΔE_0 wurde bei 50 K durch Anpassung an Gl. 2.5.6 bestimmt und bei allen weiteren Temperaturen auf diesen Wert fixiert. Die Zahl der freien Parameter wurde somit auf drei ($r_{\text{Fe-N}}$, Debye-Waller-Faktor und Amplitudenreduktionsfaktor $S_i(k)$) begrenzt. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die erste Koordinationsschale adäquat anpassen, die Übereinstimmung beträgt zwischen 95.4 und 99.3 %. Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch die experimentelle und berechnete Fourier-Transformierte der EXAFS-Funktion bei 90 K sowie deren gefilterte $\chi(k)$ -Funktion der ersten Koordinationsschale. In Abbildung 5.14 ist die Temperaturabhängigkeit der so gefundenen, über alle 6 Bindungen gemittelten Eisen-Stickstoff-Abstände einschließlich ihrer Fehlerbalken dargestellt.

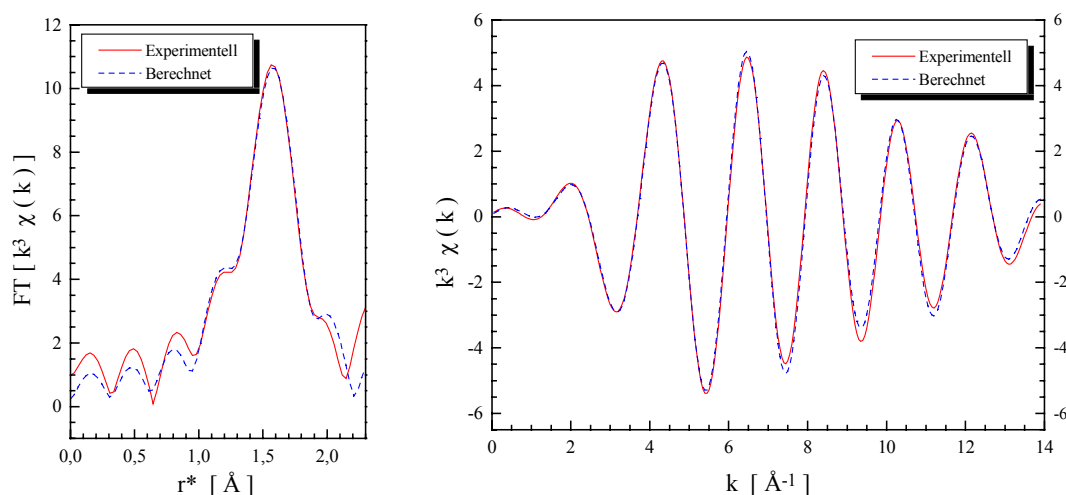


Abbildung 5.13: Experimentelle und berechnete Fourier-Transformierte der EXAFS-Funktion bei 90 K sowie deren gefilterte $\chi(k)$ -Funktion der ersten Koordinationsschale von $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{ClO}_4)_2$

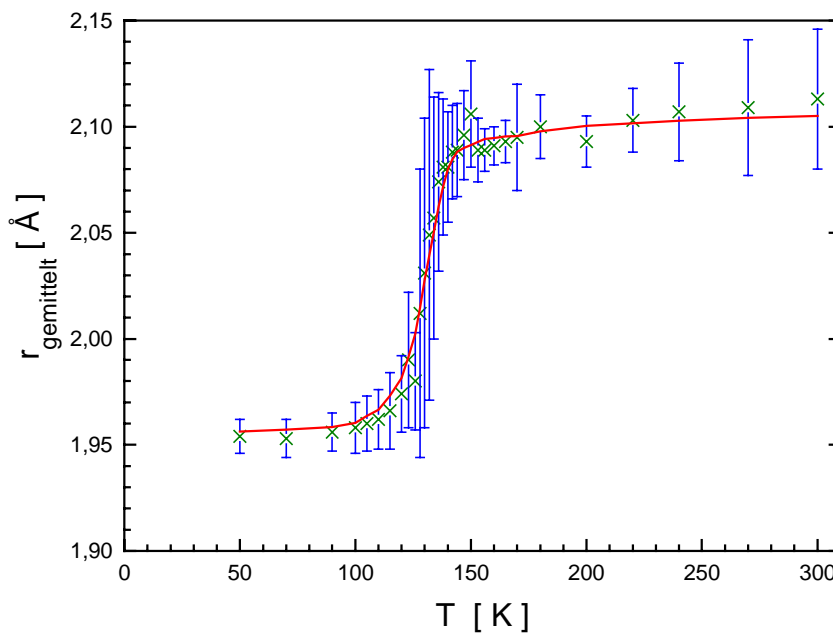


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der aus den Anpassungen an Gl. 2.5.6 erhaltenen über alle 6 Bindungen gemittelten Eisen-Stickstoff-Abstände einschließlich der Breite der absoluten Fehler. Die rote Linie gibt den so ermittelten geglätteten Verlauf des *Spin-Crossovers* wieder.

Die so ermittelte Übergangstemperatur T_C liegt mit 132 K um 6 K niedriger als die mittels magnetischer Messung bestimmte Temperatur. Dies könnte durch den Druck von 10 t bedingt sein, der beim Pressen der Proben angelegt wurde. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Fe–N-Bindungsabstände entspricht weitestgehend dem der magnetischen Suszeptibilität. Erwartungsgemäß ist der absolute Fehler der Abstandsbestimmung im Bistabilitätsbereich mit $\pm 0.07 \text{ Å}$ am größten, während die Fehlerbreite bei 50 K mit $\pm 0.015 \text{ Å}$ am kleinsten ist. Die Differenz der mittleren Abstände des *Low-Spin*- im Vergleich zum *High-Spin*-Komplex liegt mit 0.155 Å am unteren Ende der beschriebenen Spanne [Güt94].

Bei qualitativer Betrachtung der Fourier-Transformierten der EXAFS-Funktion fällt ein Sprung zwischen 153 und 155 K ins Auge (s. Abb. 5.15, rechts), der sich auch in Abbildung 5.14 mit einer Diskontinuität in diesem Temperaturbereich bemerkbar macht. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Abbildung 5.15 zeigt die Temperaturabhängigkeit dieser Fourier-Transformierten.

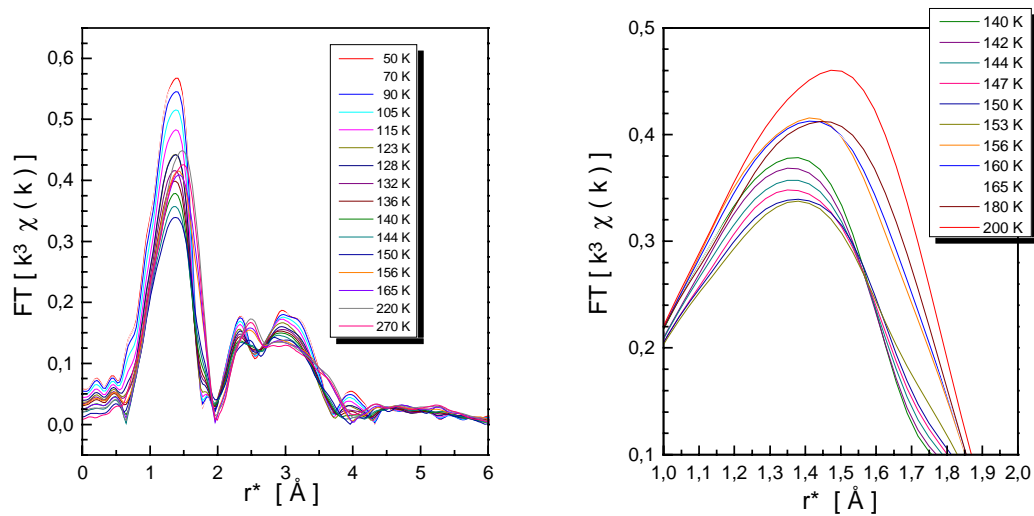


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der Fourier-Transformierten der EXAFS-Funktion von $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{ClO}_4)_2$ (links). Rechts: Vergrößerung der Spitze der ersten Koordinationsschale im Bereich 140 – 200 K.

Röntgenabsorptionsspektroskopie als Untersuchungsmethode für thermische Spinübergänge wird zwar häufig erwähnt, es sind allerdings erst wenige Arbeiten bekannt, welche diese Methode praktisch anwenden [Rea97, Mey97]. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen bestätigen, dass die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine weitere geeignete Methode darstellt, um die Temperaturabhängigkeit eines *Low-Spin–High-Spin*-Übergangs zu charakterisieren.

Zusammenfassung:

In Tabelle 5.3 sind die magnetischen Eigenschaften aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten *Spin-Crossover* Verbindungen zusammengefasst.

Komplex	χ_{dia} [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	Spin- Cross- over?	abrupt oder graduell	T↓ voll- ständig?	T↑ voll- ständig?	T _C [K]	Hyste- rese?	ΔT [K]
[Fe(bzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 0.25 H ₂ O	-422.7	ja	abrupt	ja	nein	403	ja	15
[Fe(bzimpy) ₂](BPh ₄) ₂ · 4 H ₂ O	-835.0	ja	abrupt	nein	ja	330	nein	-
[Fe(bzimpy) ₂](BPh ₄) ₂ · 2 H ₂ O	-809.0	nein	-	-	-	-	-	-
[Fe(bzimpy) ₂](BPh ₄) ₂	-783.0	nein	-	-	-	-	-	-
[Fe(bzimpy) ₂](SO ₄) ₂ · 2 H ₂ O	-421.5	ja	graduell	nein	nein	?	nein	-
[Fe(bzimpy- <i>H</i>) ₂] · 2 H ₂ O	-379.4	?	(abrupt)	nein	nein	455?	?	>100?
[Fe(bzimpy- <i>H</i>) ₂] · (2-x) H ₂ O	-370	ja	graduell	nein	nein	354	ja	25
[Fe(tzimpy) ₂](ClO ₄) ₂ · 2 H ₂ O	-567.3	(nein)	-	-	-	-	-	-
[Fe(tzimpy) ₂](ClO ₄) ₂	-541.3	ja	abrupt	ja	ja	321	ja	30
[Fe(pybzim) ₃](BPh ₄) ₂	-760.8	ja	graduell	nein	ja	~250	nein	-
[Fe(pybzim) ₃](ClO ₄) ₂ · H ₂ O	-566.0	ja	abrupt	nein	ja	138	nein	-

Tabelle 5.3: Magnetische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Fe(II)-Komplexe.

Tabelle 5.3 verdeutlicht, dass sich die Erwartungen bezüglich der Übergangstemperatur weitestgehend erfüllt haben. Die Komplexe mit dem dreizähligen bzimpy-Liganden gehören zu den bis heute seltenen *Spin-Crossover*-Verbindungen mit T_C oberhalb Raumtemperatur. Die Übergangstemperatur liegt bei ihnen deutlich höher als bei den vergleichbaren Komplexen mit dem zweizähligen pybzim-Liganden, da aufgrund der geringeren sterischen Flexibilität zweier dreizähliger Liganden im Vergleich zu drei zweizähligen Liganden die Übergangsenthalpie größer sein sollte. Die magnetischen Messungen an Fepbbp und Fepbcl bestätigen dies weitestgehend.

T_C liegt bei Febzcl zwar höher als bei Febzbp, allerdings lässt sich daraus kein allgemeiner Trend bezüglich des Einflusses der Größe der Anionen festmachen, da andere Faktoren ebenfalls eine tragende Rolle spielen. Auch der Einfluss von Kristallwasser ist uneinheitlich. In einigen Fällen scheint dieses über Wasserstoffbrückenbindungen einen entscheidenden Einfluss auf die kooperativen Effekte auszuüben. Um ein reversibles Verhalten zu gewährleisten, müsste die Anzahl der Solvensmoleküle zum einen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich konstant sein, zum anderen müsste jeder Syntheseansatz zur gleichen Anzahl Solvensmoleküle führen. Dies ist bei den vorliegenden Verbindungen weitestgehend nicht der Fall, weshalb diese für technische Anwendungen weniger geeignet erscheinen.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN DINUKLEAREN SAUERSTOFF-VERBRÜCKTEN EISEN(III)-KOMPLEXEN

6.1 Magnetische Eigenschaften

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften einiger sauerstoffverbrückter dimerer Eisen(III)-Komplexe untersucht. Neben der magnetischen Charakterisierung stand die Ableitung einer semiempirischen Beziehung zwischen der Struktur der Substanzen (insbesondere der Geometrie der Fe–O–Fe-Verbrückung) und der aus dem temperaturabhängigen Suszeptibilitätsverlauf bestimmten Austauschkopplungskonstanten im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Zweikernige Eisenzentren in nicht Häm-Proteinen sind Bestandteil von mehreren Metalloproteinen; sie wurden z.B. im Hämerythrin, im RS Protein der Ribonukleotid Reduktase von *Escherichia coli*, in der Hydroxylase-Komponente der löslichen Methan-Monooxygenase, im Uteroferrin und in den Violetten Phosphatasen aus Rindermilz nachgewiesen [Ber94, Chr91, Tra97]. In jedem dieser Systeme sind die Dieisen-Zentren direkt an der katalytischen Reaktion beteiligt. Hämerythrin bindet Sauerstoff, Ribonukleotid Reduktase reagiert mit Sauerstoff und oxidiert Tyr122 zu einem funktionell wichtigen Tyrosyl-Radikal, Methan-Monooxygenase oxidiert Alkan-Substrate zu Alkoholen und die Violetten Phosphatasen sowie Uteroferrin katalysieren die Hydrolyse von aktivierten Phosphorsäuremonoestern [Kai95, Yas76].

Die meisten im Rahmen dieser Arbeit magnetisch charakterisierten dinuklearen Eisenkomplexe stellen Modellkomplexe der Violetten Phosphatase aus Rindermilz dar. Die zweikernige Eiseneinheit dieses Proteins existiert in zwei zugänglichen Oxidationsstufen: Die katalytisch inaktive, violette $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Form liegt als *high-spin* Komplex mit einer Kopplungskonstanten von $J = -19.8 \text{ cm}^{-1}$ vor. Wesentlich stärker ist die antiferromagnetische Kopplung in der katalytisch aktiven pinkfarbenen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Form ($J \sim -100 \text{ cm}^{-1}$) [Geh96]. Aus dem Vergleich mit den Kopplungskonstanten analog gebauter sauerstoffverbrückter Dieisenkomplexe lässt sich allein aus diesen Daten für die aktive Form eine μ -oxo-Verbrückung und für die inaktive Form eine μ -hydroxo- oder μ -alkoxo-Verbrückung postulieren (s. auch Kap. 6.2).

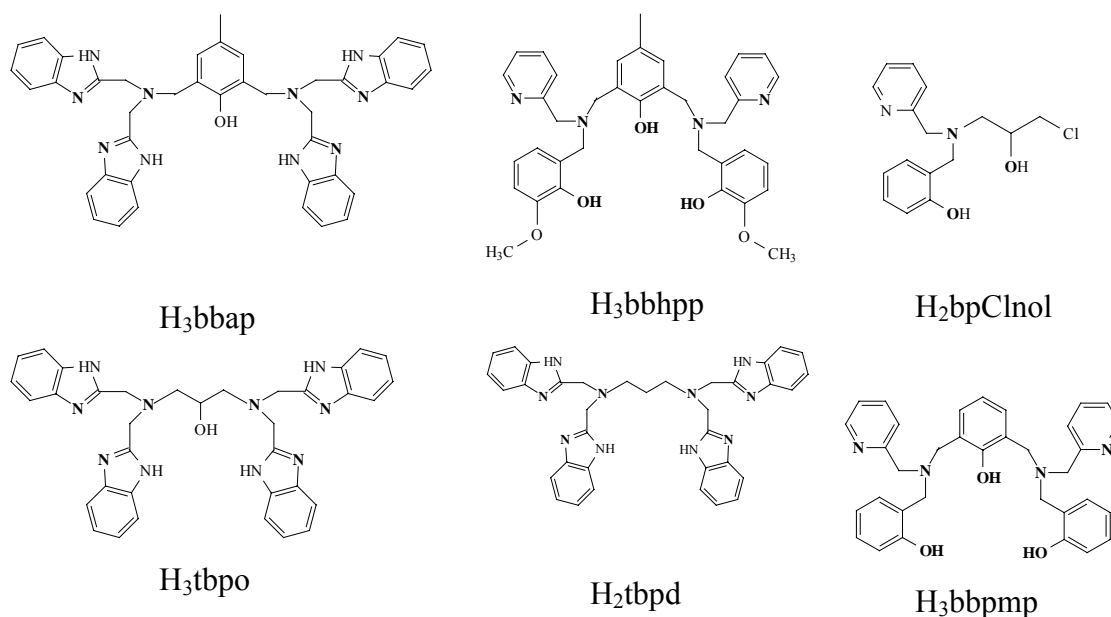
Tetraoxoanionen hemmen die Phosphatase-Aktivität der Violetten Phosphatase. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Modellkomplexe mit verbrückenden Tetraoxoanionen synthetisiert.

Die untersuchten Modellkomplexe sind in Tabelle 6.1 aufgelistet (vgl. Tab. 3.6):

Komplex	Abkürzung
$[\text{Fe}_2(\text{bbhpp})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_2] \text{ClO}_4$	Fe2bbhpp
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{bbap})(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_2] (\text{ClO}_4)_{2.5} \text{Br}_{0.5} \cdot \text{EtOH} \cdot 3 \text{MeOH}$	Fe2bbap
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OPh})_2)(\text{O}_2\text{CCH}_3)] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeOH}$	Fe2tboPPh (MS5)
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2)_2] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{MeOH}$	Fe2tboPBu
$[\text{Fe}_2(\text{tbpd})(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{Me})_2)(\text{MeOH})_2] (\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{MeOH}$	Fe2tbdAs
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-CrO}_4)_2]$	Fe2bbpmpCr
$\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-MoO}_4)_2]$	Fe2bbpmpMo
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboPOH
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{WO}_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboW
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{AsO}(\text{OH}))_2] \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboAs
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{MoO}_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboMo
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{PO}(\text{OPhNO}_2))_2] \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboPNO
$[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{PO}(\text{ONaphtyl}))_2] \text{ClO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Fe2tboPNa
$[\text{Fe}_2(\text{bpClnol})_2(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fe2bpClH2O
$[\text{Fe}_2(\text{bpClnol})_2(\mu\text{-OAc})] (\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Fe2bpClOAc
$[\text{Fe}_2(\text{bbpnol})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Fe2bbpnol

Tabelle 6.1: Untersuchte dinukleare Eisen(III)-Verbindungen

Die zur Herstellung der untersuchten Verbindungen verwendeten Liganden besitzen die in Abb. 6.1.1 aufgeführten Strukturen:

**Abbildung 6.1.1:** Chemische Strukturen der verwendeten Liganden

An diesen Komplexen wurden unter Verwendung von pulverisierten Proben temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität nach der Faraday-Methode im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 310 K durchgeführt. In allen Fällen durchläuft die magnetische Suszeptibilität ein Maximum, das je nach Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen 35 K (Fe2bpClOAc) und 170 K (Fe2tboMo) liegt. Die Werte für das effektive magnetische Moment liegen bei Raumtemperatur zwischen 6.05 und 7.95 μ_B pro Dimer und sinken mit abnehmender Temperatur kontinuierlich. Der *spin-only*-Wert für zwei ungekoppelte *high-spin* Fe(III)-Ionen mit $S = \frac{5}{2}$ liegt bei 8.37 μ_B .

Für eine quantitative Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen wurden die Messwerte an eine Gleichung angepasst, die auf der Basis des Hamiltonoperators $\hat{H} = -2JS_1S_2$ unter Zuhilfenahme des Vektorkopplungsmodells hergeleitet werden kann:

$$\chi(T) = (1 - x_p) \cdot \chi_{\text{dim}}(T) + 2 x_p \chi_p(T) + 2 \text{ TIP} \quad (6.1)$$

mit

$$\chi_{\text{dim}}(T) = \frac{C}{T} \cdot \frac{2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x) + 60 \exp(20x) + 110 \exp(30x)}{1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x) + 9 \exp(20x) + 11 \exp(30x)}$$

$$\text{und } \chi_p(T) = \frac{C}{3(T - \theta)} S(S + 1); \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k}, \quad x = \frac{J}{kT} \quad \text{und} \quad S = \frac{5}{2}$$

x_p beschreibt dabei einen unvermeidlichen Rest an mononuklearer und damit paramagnetischer Verunreinigung, die mit einer Suszeptibilität χ_p , welche Curie-Weiss-Verhalten besitzt, zur Gesamtsuszeptibilität beiträgt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Exemplarisch für alle gefundenen Suszeptibilitätsverläufe zeigen die Abbildungen 6.1.2 – 6.1.5 die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes pro dinuklearer Fe(III)-Einheit von Fe2bbhpp, Fe2bbpmpCr, Fe2tboMo und Fe2bpClH₂O. Die durchgezogenen Linien wurden unter Verwendung der in Tabelle 6.2 aufgelisteten Werte für J , g , x_{para} , TIP und θ mit Gleichung 6.1 berechnet.

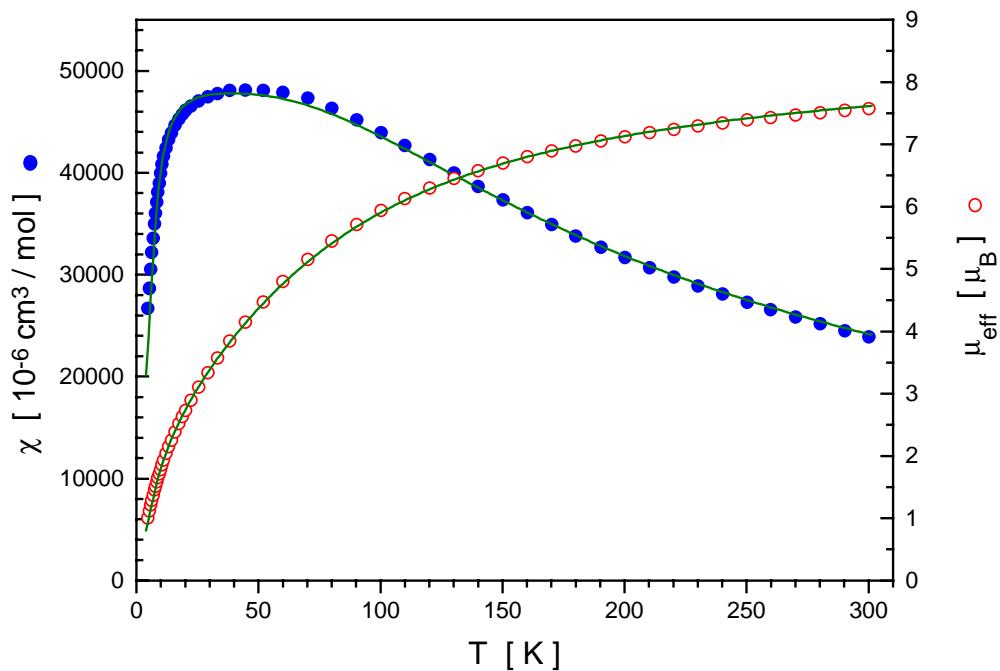


Abbildung 6.1.2: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von Fe2bbhpp.

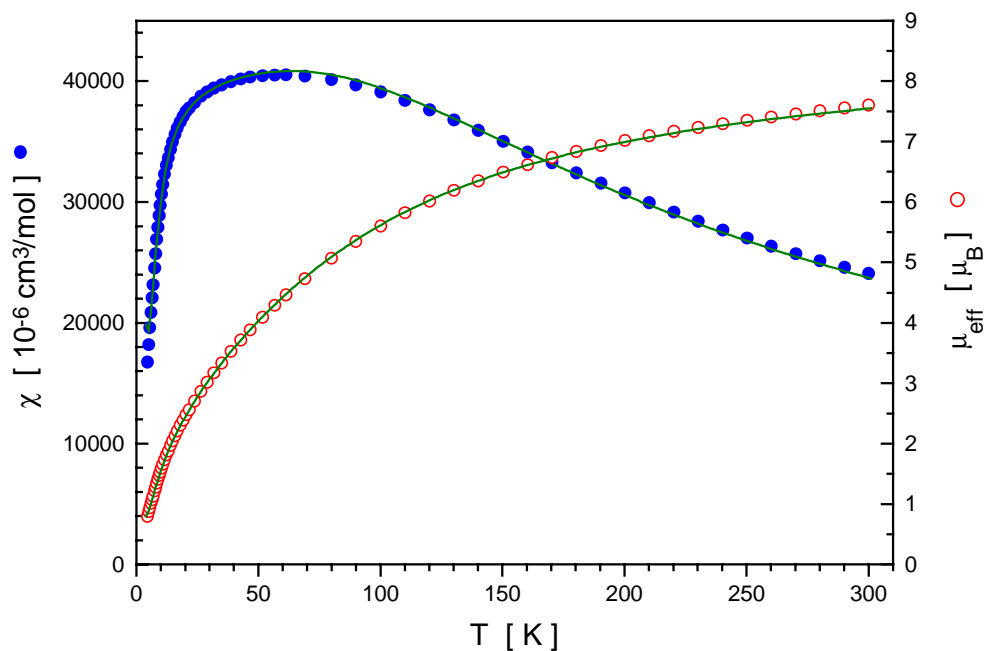


Abbildung 6.1.3: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von Fe2bbpmpCr.

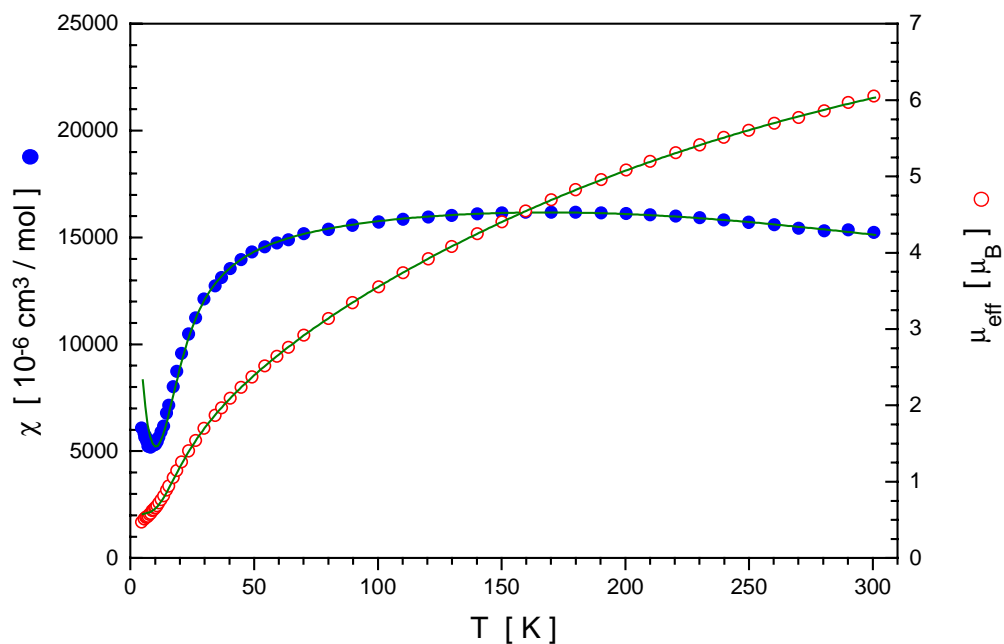


Abbildung 6.1.4: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von Fe2tboMo.

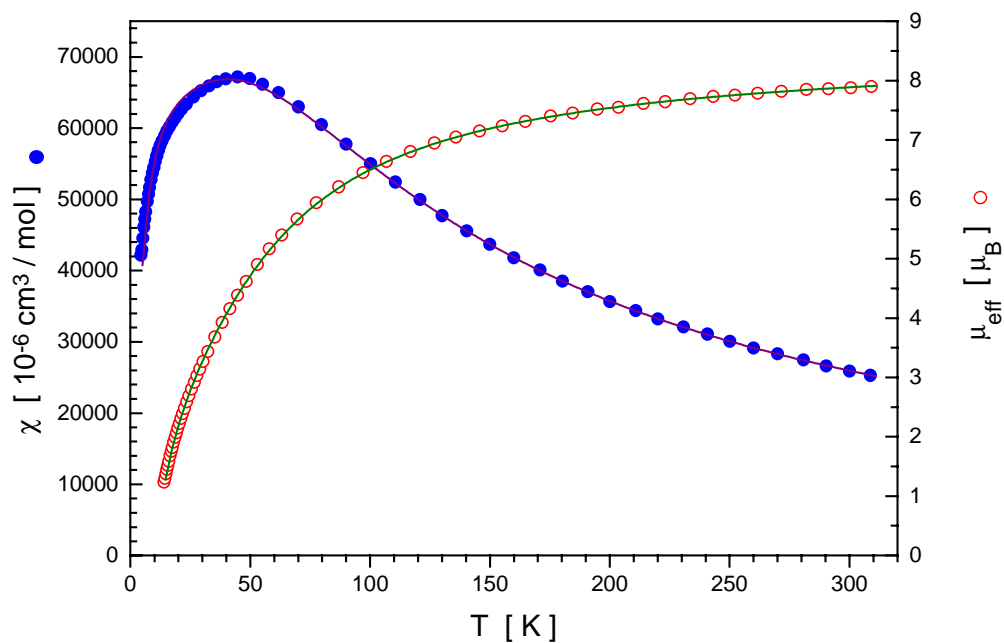


Abbildung 6.1.5: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und des effektiven magnetischen Momentes von Fe2bpClH₂O.

Verbindung	J [cm^{-1}]	g	θ [K]	x_{para} [%]
Fe2bbhpp	-6.92	2.00	0	1.04
Fe2bbap	-8.28	2.00	-1.02	1.47
Fe2tboPBu	-15.2	2.00	0	0.54
Fe2tboPPh	-12.12	2.00	0	0
Fe2tbdAs	-9.3	2.00	2.9	0.46
Fe2bbpmpCr	-8.39	2.02	0	0.77
Fe2bbpmpMo	-15.33	2.00	-2.85	1.28
Fe2tboW	-13.71	2.00	-2.00	0.77
Fe2tboPOH	-19.47	2.00	-3.00	0.87
Fe2tboAs	-13.07	2.00	-2.5	1.43
Fe2tboMo	-21.25	2.00	0	0.43
Fe2tboPNO	-14.01	2.00	0	0.32
Fe2tboPNa	-14.04	2.00	-4.65	3.79
Fe2bpClH ₂ O	-4.96	2.00	3.87	0.13
Fe2bpClOAc	-3.76	2.00	-1.33	0.19
Fe2bbpnol	-2.20	2.00	0	0

Tabelle 6.2.: Fit-Parameter der Anpassungen der magnetischen Suszeptibilität der untersuchten dinuklearen Fe(III)-Komplexe an Gleichung 6.1.

Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten ist in allen Fällen ausgezeichnet. Die Kopplungskonstante J variiert zwischen -3.8 und -21.2 cm^{-1} . Der temperaturunabhängige Paramagnetismus der Eisenionen wurde auf $400 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ pro Fe(III) fixiert. Ein d^5 *high-spin* Ion sollte keine Abweichungen des g-Faktors vom Wert für das freie Elektron [Gri61] zeigen. Deshalb wurde bei allen Berechnungen dieser Parameter auf 2.00 fixiert. Lediglich im Falle von Fe2bbpmpCr führte diese Einschränkung zu einer sichtbaren Verschlechterung der Anpassung. Die magnetischen Parameter der hier untersuchten Verbindungen liegen damit sowohl im theoretisch vorgegebenen Rahmen als auch im Bereich vergleichbarer Verbindungen (s. Kap. 6.2).

6.2 Magnetostrukturelle Korrelationen für hydroxo-, alkoxo-, und phenoxoverbrückte dinukleare Eisen(III)-Komplexe

Die in Kapitel 6.1 beschriebenen Verbindungen sind Vertreter einer langen Reihe von sauerstoffverbrückten zweikernigen *high-spin* Eisen(III)-Komplexen, die in den vergangenen 30 Jahren synthetisiert und charakterisiert wurden. In den letzten Jahren wurden verstärkt Anstrengungen unternommen, die magnetischen Eigenschaften einer großen Anzahl von Fe(III)–O(R)–Fe(III)-Systemen mit deren strukturellen Eigenschaften mit Hilfe einer einfachen empirischen Korrelation zu verknüpfen. Magnetostrukturelle Korrelationen für andere zweikernige Metallkomplexe sind seit langer Zeit bekannt [Wil85]. Hatfield *et al.* [Cra76] haben erfolgreich eine solche Beziehung für eine ausgedehnte Reihe symmetrischer dihydroxo-verbrückter Kupferdimere nachgewiesen. Im Falle dieser Komplexe existiert eine lineare Beziehung zwischen dem Austauschintegral J und dem Cu–O–Cu-Brückenwinkel ϕ . Ähnliche Korrelationen wurden außerdem für alkoxo-verbrückte Kupfer(II)-Dimere [Mer80, Han88], für phenoxo-verbrückte Kupfer(II)-Dimere [Tho96] sowie für unsymmetrische μ -phenoxo-verbrückte Kupfer(II)-Komplexe mit austauschbaren exogenen Liganden [Lor87] gefunden. Auch μ_4 -oxo-verbrückte vierkernige Kupfer(II)-Komplexe können durch eine winkelabhängige magnetostrukturelle Korrelation beschrieben werden [Rei95], ebenso dichloro-verbrückte Kupfer(II)-Dimere [Fle83] und dinukleare hydroxo-verbrückte Chrom(III)-Komplexe [Sca81, Cha82]. Eine weitere magnetostrukturelle Korrelation beschreibt das magnetische Verhalten von phenoxo-verbrückten Dinickel(II)-Komplexen [Nan94]. Erwähnenswert ist, dass in den meisten Fällen der Brückenwinkel, bei dem die Austauschwechselwirkung das Vorzeichen wechselt, mit $97.5 \pm 1.0^\circ$ nahezu identisch ist. Lediglich die Steigung der Geraden der linearen Korrelation weist deutlichere Unterschiede auf.

Für all diese Komplexe kann aufgrund der großen Metall-Metall-Abstände von mehr als 3 Å eine direkte Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Der Austauschkopplung muss ein Superaustauschmechanismus [And63] über die verbrückenden Sauerstoffatome zu Grunde liegen. Der Einfluss aller anderen nichtverbrückenden Liganden sollte sehr viel kleiner sein [Mur74].

Gorun und Lippard [Gor91] haben die strukturellen und magnetischen Daten von zweikernigen Eisen(III)-Komplexen, welche zweifach oder dreifach durch O^{2-} , OR^- , OPh^- , OH^- oder O_2R^- verbrückt sind, gesammelt und analysiert. Sie konnten zeigen, dass die Größe der Austauschkopplungskonstanten J dieser Verbindungen mit einem strukturellen Parameter P durch eine Ein-Parameter-Korrelation verknüpft ist.

$$J [\text{cm}^{-1}] = A \cdot \exp(B \cdot P [\text{\AA}]) \quad (6.2.1)$$

mit $A = -8.763 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$ und $B = -12.663 \text{ \AA}^{-1}$.

Der Parameter P ist gegeben durch die Hälfte der Länge der kürzesten Fe–O–Fe-Brücke des Komplexes. Im Falle dreiatomiger Brücken werden nur die Fe–O-Bindungen berücksichtigt. Über den gesamten Bereich betrachtet ist die Übereinstimmung dieser Korrelation mit den Messwerten recht gut, auf die beiden Teilbereiche O^{2-} -Brücke(n) und OX^- -Brücke(n) (s. Abb. 6.2.1) bezogen sind die Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten von J jedoch relativ groß.

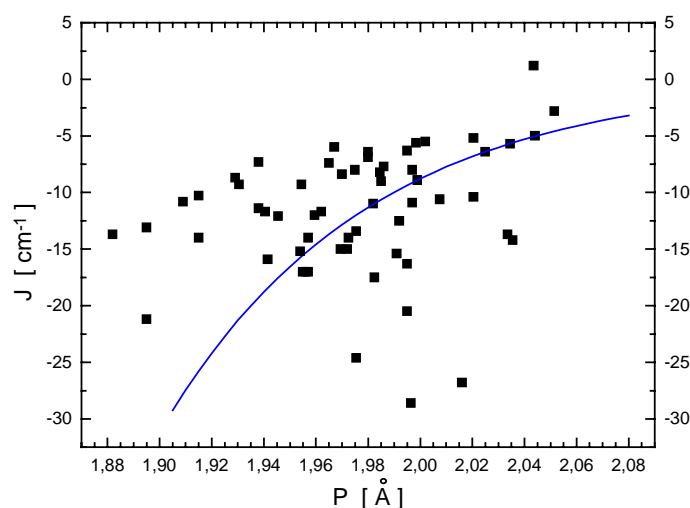


Abbildung 6.2.1: Zusammenhang zwischen dem Strukturparameter P aller hydroxo-, alkoxo-, und phenoxo-verbrückten zweikernigen Fe(III)-Verbindungen und der Kopplungskonstante J und Vergleich mit der von Gorun und Lippard vorgeschlagenen Korrelation (durchgezogene Linie).

Weihe und Güdel gelangten für μ -oxo-verbrückte Dimere mit Hilfe des *Angular Overlap Modells* (AOM) zu einer semiempirischen Gleichung, die neben dem gemittelten Eisen-Sauerstoff-Abstand r auch den Brückenwinkel ϕ in die Betrachtungen mit einbezieht. Diese fundamentalere Beziehung auf quantenmechanischer Basis stellt allerdings nur eine minimale Verbesserung der vorhandenen Korrelation dar.

$$J_{\text{Modell}} = 1.337 \cdot 10^8 \left(3.536 + 2.488 \cos \phi + \cos^2 \phi \right) \cdot \exp(-7.909r) \quad (6.2.2)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, für hydroxo-, alkoxo-, und phenoxo-verbrückte zweikernige Fe(III)-Verbindungen eine präzisere Beziehung zwischen den unterschiedlichen strukturellen Parametern und dem magnetischen Verhalten

herauszuarbeiten. Zur Auswahl kamen nur sowohl strukturell als auch magnetisch vollständig charakterisierte Systeme mit wenigstens einer hydroxo-, alkoxo-, oder phenoxo-Brücke. Eine ganze Reihe von Verbindungen, die entweder nur strukturell oder nur magnetisch charakterisiert worden sind (s. [Wer00]), wurden nicht in Betracht gezogen. Ebenso wenig waren Verbindungen, die ausschließlich durch mehratomige Liganden wie Arsenat [Drü89], Phosphat [Tur94] oder Chromat [Cha88] verbrückt sind, Teil der Untersuchungen. Eine Übersicht über die strukturellen Eigenschaften von sauerstoffverbrückten polynuklearen Eisenkomplexe ist in [Mel98] zu finden.

Die verbleibenden Verbindungen können in zwei Hauptgruppen aufgeteilt werden: Die erste Gruppe (A) enthält alle näherungsweise symmetrisch verbrückten Komplexe, während in der zweiten Gruppe (B) alle unsymmetrisch verbrückten Aufnahme finden. Abbildung 6.2.2 veranschaulicht die Unterteilung in die zwei Gruppen.

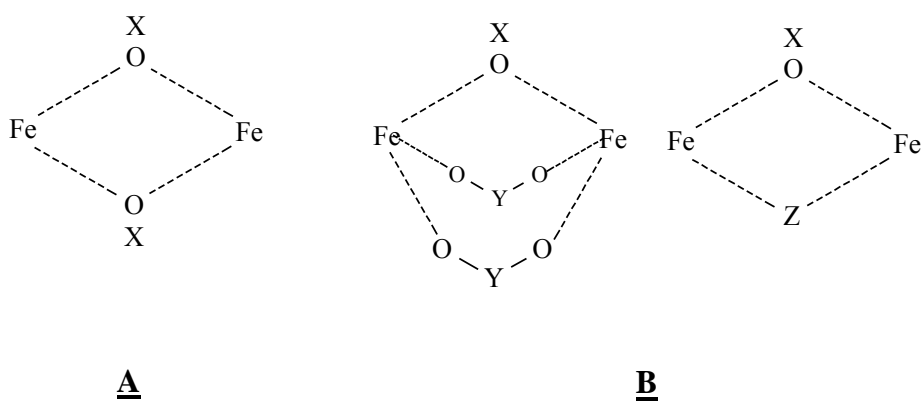


Abbildung 6.2.2: Unterteilung der untersuchten Verbindungen in symmetrisch (A) und unsymmetrisch (B) verbrückte Komplexe. Der Begriff "symmetrisch" bezieht sich auf das Vorliegen gleicher Brückenliganden OX^- .

Alle Verbindungen, die in die Untersuchungen mit einbezogen wurden, sind zusammen mit ihren strukturellen Parametern sowie ihren Kopplungskonstanten in den Tabellen 6.3 und 6.4 aufgelistet.

Die beiden Hauptgruppen lassen sich bezüglich der chemischen Struktur der Brückenliganden weiter unterteilen. Aus Tabelle 6.3 wird deutlich, dass die semiempirische Gorun-Lippard-Korrelation [Gor91] für phenoxo-verbrückte **symmetrische** $Fe-(O)_2-Fe$ Einheiten sehr gute Übereinstimmungen liefert. Für hydroxo- und alkoxo-verbrückte Komplexe trifft dies nicht zu. Betrachtet man nur den - nicht aufgelisteten - kürzesten $Fe-O$ -Bindungsabstand, lässt sich eine moderate Verbesserung der Korrelation erzielen.

Komplex	P [Å]	d (Fe...Fe) [Å]	α [°]*	J_{exp} [cm ⁻¹]	J_{ber} [cm ⁻¹] ^a	Lit.
<i>di-μ-phenoxo-verbrückte Verbindungen</i>						
[Fe ₂ (salmp) ₂] ^b	2.0435	3.063	97.1	+1.2	-5.1	[Sny89]
[FeL ¹ Cl] ₂ ^c	2.044	3.348	110.0	-5.0	-5.0	[Elm94a]
[FeL ² (MeOH)Cl] ₂ ^d	2.025	3.216	105.1	-6.4	-6.4	[Elm94a]
[FeL ³ (MeOH)Cl] ₂ ^e	1.997	3.163	104.7	-8.0	-9.1	[Elm94b]
[FeL ⁴ Cl] ₂ ^f	1.999	3.186	105.6	-8.9	-8.9	[Elm94a]
<i>di-μ-alkoxo-verbrückte Verbindungen</i>						
[Fe ₂ (bbpnl) ₂] ^g	2.024	3.125	101.1	-2.2	-6.5	[Nev00]
[Fe ₂ (L ⁵) ₂] ^h	2.0515	3.187	101.9	-2.8	-4.6	[Mik92]
[Fe ₂ (bpClnol)(H ₂ O) ₂] ²⁻ⁱ	2.009	3.122	101.9	-4.8	-7.8	[Hor99]
{[Fe(N(PL) ₂ ala) ₂]} ^{2+j}	2.0205	3.180	103.8	-5.2	-6.8	[Lon80]
[Fe(L ⁶)(OMe) ₂] ₂ ^k	2.0345	3.203	103.8	-5.7	-5.7	[Bar92]
[Fe ₂ (L ⁷) ₂ (OMe) ₂] ^l	2.002	3.168	104.6	-10.9	-9.1	[Bar84]
[Fe ₂ (acac) ₄ (OEt) ₂] ^{2+m}	1.982	3.116	103.6	-11.0	-11.0	[Chi84]
[Fe(heidi)(H ₂ O) ₂] ⁿ	1.9755	3.119	104.3	-13.4	-12.0	[Pow95]
[Fe(cupf) ₂ (MeO) ₂] ^o	1.9725	3.075	102.4	-14.0	-12.4	[Ele95]
[Fe ₂ L ⁸ (OEt) ₂] ^{2+p}	1.991	3.144	104.3	-15.4	-9.8	[Chi84]
[Fe ₂ (L ⁸)(OMe) ₂] ²⁺	1.995	3.106	103.0	-16.3	-9.4	[Chi82a]
[Fe(salpa)Cl] ₂ ^q	1.955	3.089	104.1	-17.0	-15.5	[Ber74a]
[{Fe(L ⁹)[O ₂ P(OPh) ₂]} ₂] ^{2+r}	1.9825	3.165	105.9	-17.5	-11.0	[Yin97]
[Fe ₂ (dbe) ₂ (OBz) ₂] ^{2+s}	1.995	3.210	107.4	-20.5	-9.4	[Men90]
[Fe ₂ (OEt) ₂ Cl ₆]	1.9755	3.177	107.0	-24.6	-12.0	[Wal90]
[Fe ₂ (chp) ₄ (OMe) ₂ (dmbipy) ₂] ^t	2.016	3.194	104.7	-26.8	-7.2	[Bla96]
[Fe ₂ (chp) ₄ (OMe) ₂ (phen) ₂] ^u	1.9965	3.153	104.3	-28.6	-9.2	[Bla96]
<i>di-μ-hydroxo-verbrückte Verbindungen</i>						
[Fe(L ¹⁰)(OH) ₂] ^v	2.002	3.085	100.7	-5.5	-8.6	[Nan95]
[Fe(chel)(H ₂ O)(OH) ₂] ^w	1.9635	3.078	103.2	-7.3	-19.3	[Thi76]
[Fe(L ¹¹)(OH) ₂] ^x	2.0205	3.155	102.8	-10.4	-6.8	[Bor83]
[Fe(dipic)(H ₂ O)(OH) ₂] ^y	1.9655	3.098	103.6	-11.4	-19.3	[Thi76]
[Fe(Me ₂ Npic)(H ₂ O)(OH) ₂] ^z	1.962	3.118	105.3	-11.7	-14.2	[Ou78]

* $\alpha \Leftarrow$ Fe-O-Fe-Brückenwinkel ^a berechnet nach Gorun und Lippard [Gor91]. ^b H₃salmp = 2-Bis(salicylidenamino)methylphenol. ^c H₂L¹ = N-2-Hydroxyphenyl-3-hydroxy-2-naphthalalimin. ^d H₂L² = N-2-Hydroxy-4-chlorophenylsalicylalimin. ^e H₂L³ = N-2-Hydroxyphenylsalicylalimin. ^f H₂L⁴ = N-2-Hydroxy-4-chlorophenyl-3-hydroxy-2-naphthalalimin. ^g H₃bbpnl = N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)-2-ol-1,3-propandiamin. ^h H₃L⁵ = 1,3-Bis(salicylidenamino)-2-propanol. ⁱ H₂bpClnol = N-(2-Hydroxybenzyl)-N-(2-pyridylmethyl)[(3-chloro)(2-hydroxy)]propylamin. ^j H₂N(PL)₂ala = α,3-Dihydroxy-β-[[[3-hydroxy-5-[hydroxymethyl]-2-methyl-4-pyridyl]methyl]amino]-5-(hydroxymethyl)-α,2-dimethyl-4-pyridinpropansäure. ^k H₄L⁶ = N,N'-Bis(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-methylbenzyl)-1,2-diaminoethan. ^l H₂L⁷ = Pimelyl-bis(N-isopropylhydroxamsäure). ^m acac = Acetylacetonat. ⁿ H₃heidi = [N,N-Di-(2-acetat)-N-2-(hydroxyethyl)]amin. ^o Hcupf = C₆H₅-N(OH)NO (Kupferon). ^p HL⁸ = 1,4-Piperazinediyl-bis(N-ethylensalicylalimin). ^q H₂salpa = N-(3-Hydroxypropyl)salicylaldimin. ^r H₂L⁹ = Bis(benzimidazol-2-ylmethyl)(2-hydroxyethyl)amin. ^s Hdbe = 2-[Bis(2-benzimidazolylmethyl)-amino]ethanol. ^t Hchp = 6-Chloro-2-pyridone, dmbipy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine. ^u phen = 1,10-Phenanthroline. ^v H₂L¹⁰ = Makrozyklischer Tetraaminodiphenol-Ligand. ^w H₂chel = 4-hydroxy-2,6-pyridin-dicarboxylat. ^x H₂L¹¹ = N,N'-Ethylenbis(salicylamin). ^y H₂dipic = 2,6-Pyridindicarboxylat. ^z H₂Me₂Npic = 4-(dimethylamino)-2,6-pyridindicarboxylat.

Table 6.3: Strukturelle und magnetische Daten der symmetrisch verbrückten Fe(III)₂-Systeme (Typ A, Abb. 6.2.2)

Aus diesem Grund wurde im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit versucht, durch Einführung neuer struktureller Parameter unter Verwendung des *Angular Overlap* Modells [Sch87] für diese Verbindungen eine bessere Korrelation zu erhalten. Doch schon ein kurzer Blick auf die in Tabelle 6.3 aufgeführten Bindungswinkel genügt um zu sehen, dass vermutlich keine Beziehung zwischen dem Bindungswinkel α und der Kopplungskonstante J existiert.

Eine einfache Übertragung des von Weihe und Güdel verwendeten Modells [Wei97] auf die vorliegende Problematik ist nicht möglich, da bei einer Einfach-Verbrückung nur zwei der fünf d-Orbitale des Eisens mit in die Überlegungen einbezogen werden müssen, bei einer Zweifach-Verbrückung – wie in den vorliegenden Fällen – jedoch deren vier. Die zu lösende Energiematrix wird dabei beträchtlich komplizierter. Desweiteren beschränkten sich die Autoren in ihren Überlegungen auf den antiferromagnetischen Beitrag zur Austauschwechselwirkung. Der ferromagnetische Beitrag (vgl. Gl. 2.1.12) konnte außer acht gelassen werden, da bei allen untersuchten oxo-verbrückten Fe(III)-Dimeren eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung gefunden wurde. Diese Vereinfachung ist im Falle der wesentlich schwächeren Kopplungen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen eigentlich nicht mehr zulässig.

Im Rahmen von Anderson's Theorie des Superaustausches [And63] wird im Falle von Übergangsmetallionen mit mehr als einem Elektron und einem nicht-entarteten Grundzustand der antiferromagnetische Anteil des Austauschparameters J durch Gl. 6.2.3 beschrieben:

$$J^{AF} = \frac{1}{4S_A S_B} \sum_{ij} J_{ij}^{AF} = - \frac{1}{2S_A S_B U} \sum_{ij} h_{ij}^2 \quad (6.2.3)$$

Hierbei ist für ein Fe(III)-Dimer $S_A = S_B = 5/2$, U ist die Energie des Charge-Transfer-Zustandes und h_{ij} ist das Ein-Elektronen-Transferintegral zwischen dem i -Orbital des Eisen(III)-Ions A und dem j -Orbital des Eisen(III)-Ions B. Im vorliegenden Fall muss die Summation über alle d-Orbitale durchgeführt werden.

Die Herleitung der einzelnen Transferintegrale h_{ij} sei exemplarisch für den Fall einer einzelnen Brücke am Beispiel von $h_{\eta\eta}$ gezeigt. Das verwendete Koordinatensystem ist in Abbildung 6.2.3 gezeigt. α ist hierbei der Fe–O–Fe-Brückenwinkel.

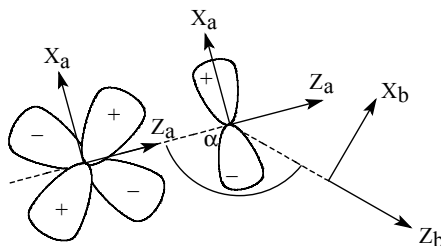


Abbildung 6.2.3: Koordinatensystem zur Herleitung von $h_{\eta\eta}$.

Es folgt: $h_{\eta\eta} = h_{\eta^a p_x^a} \cdot h_{p_x^a \eta^b}$ mit $h_{\eta^a p_x^a} = -\sqrt{e_{p\pi}(r_a)}$

r_a ist dabei der Abstand zwischen Fe_A und O, $e_{p\pi}$ ist ein AOM Ligandenfeldparameter.

Im nächsten Schritt muss das p_x^a -Orbital in ein Koordinatensystem parallel zu dem von Fe_B transferiert werden (Abb. 6.2.4A). Diese Transformation entspricht einer Drehung um die y-Achse um $180^\circ - \alpha$.

$$p_x^a = p_x^b \cos(180^\circ - \alpha) - p_z^b \sin(180^\circ - \alpha) = -p_x^b \cos \alpha - p_z^b \sin \alpha \quad (6.2.4)$$

Daraus ist zu erkennen, dass lediglich das p_x^b -Orbital Beiträge zum Elektronentransfer $h^a \rightarrow h^b$ liefert.

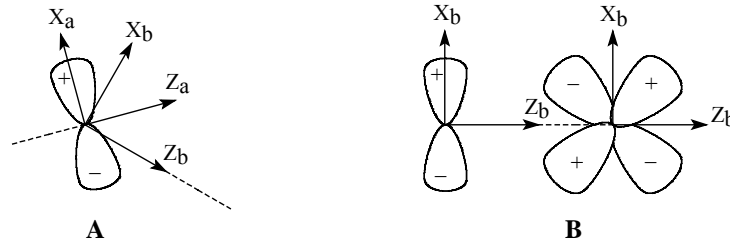


Abbildung 6.2.4: Transformation des Koordinatensystems zur Herleitung des Transferintegrals $h_{\eta\eta}$

Demnach lautet das Ergebnis: $h_{\eta\eta} = \sqrt{e_{p\pi}(r_a)} \sqrt{e_{p\pi}(r_b)} \cos \alpha$

Alle anderen Beiträge zum antiferromagnetischen Anteil der Austauschwechselwirkung können nach der selben Methode erhalten werden. Im Falle einer Einfach-Verbrückung existieren fünf h_{ij} -Parameter, die nicht Null ergeben: $h_{\eta\eta}$, $h_{\xi\xi}$, $h_{\theta\theta}$, $h_{\eta\theta}$, $h_{\theta\eta}$. Bei Komplexen mit zwei Brücken erhöht sich deren Zahl auf elf, da zwei verschiedene Austauschpfade berücksichtigt werden müssen. Im Einzelnen sind folgende h_{ij} -Parameter von Null verschieden: $h_{\theta\theta}$, $h_{\rho\rho}$, $h_{\epsilon\epsilon}$, $h_{\theta\rho}$, $h_{\rho\theta}$, $h_{\theta\epsilon}$, $h_{\epsilon\theta}$, $h_{\eta\xi}$, $h_{\xi\eta}$, $h_{\rho\epsilon}$, $h_{\epsilon\rho}$. Details hierzu sind in [Wer00] zu finden.

Die Parameter $e_{a\alpha}$ sind abstandsabhängig. Diese Abstandsabhängigkeit lässt sich in Form von Gl. 6.2.5 separieren, wobei die radiale Funktion $f(r)$, die proportional der Überlappung der Metall- und Ligandenorbitale beim Abstand r ist, durch zwei verschiedene Arten der Abhängigkeit ausgedrückt werden kann.

$$\sqrt{e_{a\alpha}(r)} = f(r) \sqrt{e_{a\alpha}} \quad (6.2.5a)$$

$$f(r) \propto e^{-br} \quad \text{bzw.} \quad f(r) \propto r^{-b} \quad (6.2.5b)$$

Die endgültige Gleichung zur Beschreibung des antiferromagnetischen Anteils des Austauschparameters J erhält man bei Beachtung von $\eta_a = \eta_b$ und Substitution von $e_{a\alpha} / \sqrt{U}$ durch $e'_{a\alpha}$.

$$J = -\frac{4}{25} \left[e_{p\pi}^{\prime 2} (1 + \cos^2 \alpha) + (e'_{s\sigma} + e'_{p\sigma} \cos \alpha)^2 + 2e'_{p\pi} e'_{p\sigma} \sin^2 \alpha \right] \cdot f^4(r) \quad (6.2.6)$$

Für den Fall zweier einatomiger Brücken lautet diese Gleichung wie folgt:

$$\begin{aligned} J_{\text{Modell}} = & -\frac{4}{25} \left[\frac{1}{4} e_{s\sigma}^{\prime 2} + 3e'_{p\sigma} e'_{p\pi} \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 2\alpha + \left(\frac{3}{2} e'_{s\sigma} \cos 2\alpha - \sqrt{3 \cdot e'_{p\sigma} e'_{p\pi}} \sin \alpha \cdot \sin 2\alpha \right) \right. \\ & + 2e_{p\pi}^{\prime 2} \sin^2 \alpha + \frac{9}{8} e_{s\sigma}^{\prime 2} \sin^2 2\alpha + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{4} e'_{s\sigma} \sin 2\alpha - \sqrt{e'_{p\sigma} e'_{p\pi}} \sin^3 \alpha \right)^2 \\ & \left. + 2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} e'_{s\sigma} \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} \sqrt{e'_{p\sigma} e'_{p\pi}} \sin \alpha \cdot \sin 2\alpha \right)^2 \right] \cdot f^4(r) \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

Bei Einsetzen von $\alpha = 90^\circ$ erhält man mit Gl. 6.2.7 dasselbe Ergebnis wie Atanasov und Angelov, die den Austausch bei 90° in quadratisch-planaren Systemen untersuchten [Ata91].

Mit Hilfe von Gl. 6.2.7 wurde nun versucht, durch Einbeziehung einer Winkelabhängigkeit eine verbesserte magnetostrukturelle Korrelation für den Fall einer symmetrischen Verbrückung durch Phenoxo-, Alkoxo- oder Hydroxo-Liganden zu erzielen.

Es zeigt sich, dass - wie ein Blick auf die in Tabelle 6.3 aufgelisteten Brückenwinkel und Kopplungskonstanten erahnen lässt - bei diesen Verbindungen keine signifikante Winkelabhängigkeit vorliegt. Die Betrachtung der reinen Abstandskorrelation (Gl. 6.2.1) führt zu einer mittleren Abweichung von $\Delta J = 4.875 \text{ cm}^{-1}$, wobei $\Delta J = |J_{\text{exp}} - J_{\text{Modell}}|$ ist.

Bei Anwendung von Gleichung 6.2.7 gelangt man je nach Art der radialen Funktion (Gl. 6.2.5b) zu $\Delta J = 5.066 \text{ cm}^{-1}$ bzw. zu $\Delta J = 4.977 \text{ cm}^{-1}$. Die Fitparameter unter Verwendung der Radialfunktion $f(r) \propto r^{-b}$ sind: $b = 3.0$, $e_{p\pi} = 125$, $e_{s\sigma} = 230$, $e_{p\sigma} = 990$. Das *Angular Overlap* Modell führt demnach zu keiner Verbesserung der etablierten Korrelation. Auffällig ist jedoch, dass die fünf Komplexe mit den kleinsten Brückenwinkeln auch die kleinsten Kopplungskonstanten besitzen.

Abbildung 6.2.5 zeigt die Abweichungen der Kopplungskonstanten J_{exp} vom theoretischen Wert J_{Modell} ohne Einbeziehung des Brückenwinkels [Gor91] und mit dessen Berücksichtigung. Die durchgezogene Linie stellt dabei die völlige Übereinstimmung von Experiment und Modell dar.

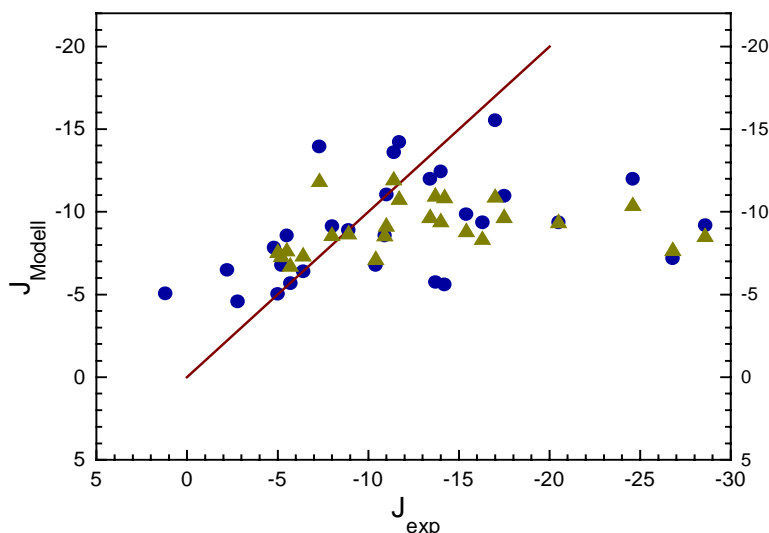


Abbildung 6.2.5: Berechnete Werte der Kopplungskonstanten J_{Modell} nach der Gorun-Lippard-Korrelation (Punkte, Gl. 6.2.1) und der Korrelation nach dem *Angular Overlap* Modell (Dreiecke, Gl. 6.2.7) im Vergleich zu den für symmetrisch sauerstoffverbrückte dinukleare Eisen(III)-Komplexe experimentell bestimmten Werten

Es ist augenfällig, dass eine Korrelation auf der Basis des Strukturparameters P für **unsymmetrisch verbrückte** Verbindungen keine Gültigkeit besitzt (vgl. Abb. 6.2.6). (Der Begriff "unsymmetrisch" steht hier für eine nichtzentrosymmetrische Anordnung der verbrückenden Einheit aufgrund unterschiedlicher Brückenliganden). Eine akzeptable Übereinstimmung kann nur in den Fällen erhalten werden, in denen der kürzeste Superaustauschpfad der Eisen-Phenoxo-, Eisen-Alkoxo- oder Eisen-Hydroxo-Brücke zugeordnet werden kann. In den meisten Fällen führt der kürzeste Austauschpfad jedoch nicht über diese Brücken, sondern über eine mehratomige Brückeneinheit.

Würde eine direkte Überlappung der Metallorbitale eine Rolle spielen - wie z.B. in Metalloxid-Gittern - würde J mit steigendem Metall-Metall-Abstand abnehmen. Dieser Zusammenhang ist als "Magnetisches Grüneisen Gesetz" bekannt [Blo66]. Bei allen hier untersuchten Verbindungen kann eine direkte Wechselwirkung der Metallorbitale aufgrund des großen Zwischenmetallabstandes von mehr als 3 Å ausgeschlossen werden. Trägt man dagegen die mittlere Bindungslänge der Eisen-Phenoxo-, Eisen-Alkoxo- oder Eisen-Hydroxo-Brücke, d , gegen den Wert der Austauschkopplung auf, ist eindeutig ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen zu beobachten. Um zu einer quantitativen Beziehung zu gelangen, wurde derselbe exponentielle Ansatz wie in [Gor91] gewählt. Eine Anpassung an die experimentellen Daten unter Verwendung des Ausdrucks $J = -A \exp(Bd)$ führt zu folgenden Werten: $A = -10^7 \text{ cm}^{-1}$ und $B = -6.8 \text{ Å}^{-1}$ (Auf die Angabe mehrerer Nachkommastellen wurde verzichtet, da diese die Korrelation nur um 0.1 % verbessern). Diese Anpassung ist als durchgezogene Linie in Abb.

6.2.6 dargestellt. Die gestrichelte Linie repräsentiert die ursprünglich von Gorun und Lippard vorgeschlagene Korrelation. Abbildung 6.2.7 verdeutlicht, dass alle anderen strukturellen Parameter nicht mit der Kopplungskonstanten korreliert werden können.

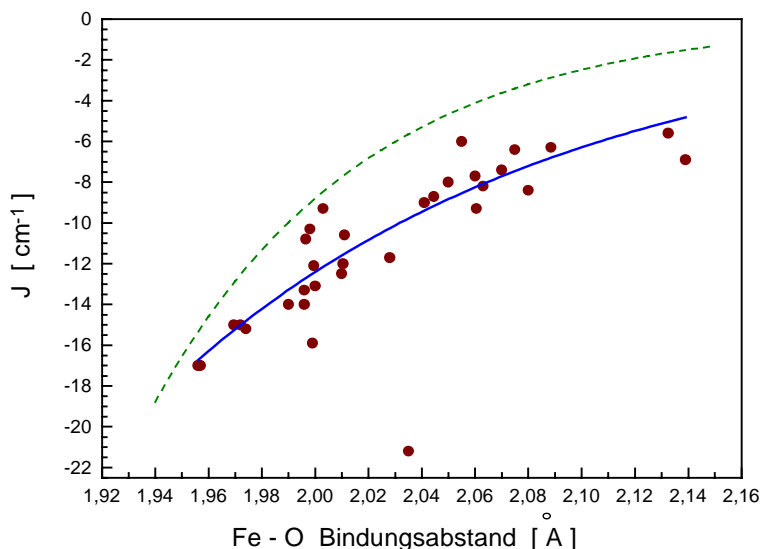


Abbildung 6.2.6: Neue Korrelation der Austauschkopplungskonstanten J mit der mittleren Fe–O-Bindungslänge d über die Phenoxo-, Alkoxo- oder Hydroxobrücke bei dinuklearen sauerstoffverbrückten Fe(III)-Komplexen.

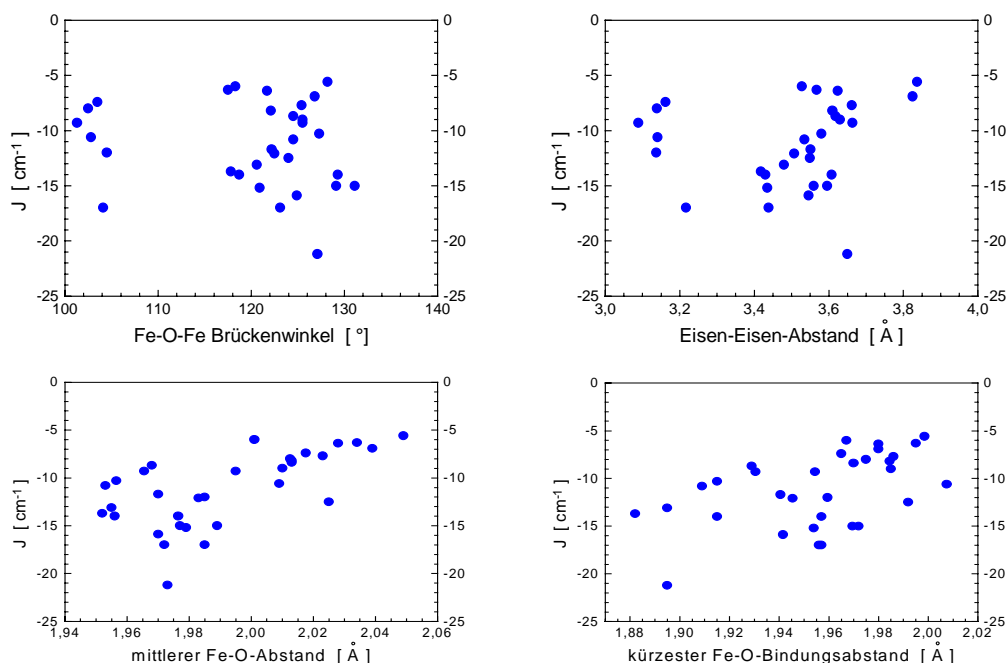


Abbildung 6.2.7: Auftragung der Kopplungskonstanten J gegen andere Strukturparameter: Fe–O–Fe-Brückenwinkel (links oben), Fe–Fe-Abstand (rechts oben), mittlerer Fe–O-Abstand aller Brücken (links unten) und gemittelter Fe–O-Abstand über die kürzeste Brücke (= P, rechts unten).

Komplex	Abstände	[Å] ^a	<i>d</i> [Å] ^b	<i>P</i> [Å] ^c	<i>d</i> _{ave} [Å] ^d	<i>d</i> (Fe-Fe) [Å]	α [°] ^e	<i>J</i> _{exp} [cm ⁻¹]	<i>J</i> _{ber} ^f [cm ⁻¹]	Lit.
[Fe ₂ (BPCINOL) ₂ (OAc)] ⁻	Fe-OR	2.015	2.002	2.002	2.014	3.041	97.9	-4.8	-12.2	[Hor99]
	Fe-OR	2.002					98.4			
	Fe-OAc	2.0255								
[Fe ₂ (bbpmp)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁺ ^g	Fe-OPh	2.1325	2.1325	1.9985	2.049	3.837	128.2	-5.6	-5.0	[Kre94]
	Fe-OP	2.0185								
	Fe-OP	1.9985								
[Fe ₂ (bbpmp)(OAc) ₂] ⁺	Fe-OPh	2.055	2.055	1.967	2.001	3.528	118.3	-6.0	-8.5	[Nev96]
	Fe-OAc	1.980								
	Fe-OAc	1.967								
[Fe ₂ (biomp)(OAc) ₂] ⁺ ^h	Fe-OPh	2.0885	2.0885	1.995	2.034	3.567	117.5	-6.3	-6.8	[Nie95]
	Fe-OAc	1.995								
	Fe-OAc	2.0195								
[Fe ₂ (bbpmp)(SO ₄) ₂] ⁻	Fe-OPh	2.075	2.075	1.980	2.028	3.624	121.7	-6.4	-7.4	[DeB97]
	Fe-OS	1.98								
	Fe-OS	2.03								
[Fe ₂ (bmpmp)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁺ ⁱ	Fe-OPh	2.139	2.139	1.980	2.039	3.825	126.8	-6.9	-4.8	[Eul95]
	Fe-OP	1.980								
	Fe-OP	1.997								
[Fe ₂ (sal ₃ trien)(OH)] ²⁺ ^j	Fe-OPh	2.07	2.07	1.965	2.017	3.162	103.5	-7.4	-7.7	[Chi83]
	Fe-OH	1.965								
[Fe ₂ (bbap)(OEt)(O ₂ PPh ₂)(H ₂ O)] ³⁺ ^k	Fe-OPh	2.060	2.060	1.986	2.023	3.662	125.4	-7.7	-8.2	[Kre94]
	Fe-OP	1.986								
[Fe ₂ (sal ₃ trien)(OMe)] ²⁺	Fe-OPh	2.05	2.05	1.975	2.012	3.139	102.5	-8.0	-8.8	[Chi82b]
	Fe-OMe	1.975								
[Fe ₂ (hxta)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁻ ^l	Fe-OPh	2.063	2.063	1.9845	2.013	3.610	122.1	-8.2	-8.1	[Kre94]
	Fe-OP	1.9845								
	Fe-OP	1.9845								
[Fe ₂ L(OCH ₃)L']	Fe-OMe	1.99	1.99	1.99	2.045	3.24	101.0	-8.3	-13.3	[Spa88]
	Fe-O ₂ R	2.10					108.7			
[Fe ₂ (bbpmp)(CrO ₄) ₂] ⁻	Fe-OPh	2.080	2.080	1.970	2.013			-8.4	-7.2	[Wer97]
	Fe-OCr	1.970								
	Fe-OCr	1.990								
[Fe ₂ (bbap)(O ₂ AsMe ₂) ₂] ³⁺	Fe-OPh	2.0445	2.0445	1.929	1.968	3.618	124.5	-8.7	-9.2	[Eul95]
	Fe-OAs	1.929								
	Fe-OAs	1.9315								
[Fe ₂ (bppmp)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁺ ^m	Fe-OPh	2.041	2.041	1.985	2.010	3.630	125.5	-9.0	-9.4	[Kre94]
	Fe-OP	2.005								
	Fe-OP	1.985								
[Fe ₂ (tpb)(O ₂ AsMe ₂)(OMe) ₂] ³⁺ ⁿ	Fe-OMe	2.003	2.003	1.9305	1.965	3.089	101.3	-9.3	-12.2	[Sch00]
	Fe-OMe	1.963								
	Fe-OAs	1.9305								
[Fe ₂ (bbap)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ³⁺	Fe-OPh	2.0605	2.0605	1.9545	1.995	3.664	125.5	-9.3	-8.2	[Kre94]
	Fe-OP	1.971								
	Fe-OP	1.9545								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ AsMe ₂)Cl(H ₂ O)] ⁺ ^o	Fe-OR	1.998	1.998	1.915	1.956	3.580	127.3	-10.3	-12.6	[Eul95]
	Fe-OAs	1.915								
[Fe ₂ (L ⁹)(OMe)(MeOH)Cl ₂] ^p	Fe-OR	2.011	2.011	2.0075	2.009	3.140	102.8	-10.6	-11.5	[Fal91]
	Fe-OMe	2.0075								
[Fe ₂ (mtbpo)(O ₂ AsMe ₂)Cl ₂ (MeOH)] ²⁺	Fe-OR	1.9965	1.9965	1.909	1.953	3.535	124.5	-10.8	-12.7	[Eul95]
	Fe-OAs	1.909								
[Fe ₂ (bpmp)(O ₂ PPh ₂) ₂] ³⁺ ^q	Fe-OPh	2.028	2.028	1.9405	1.970	3.551	122.2	-11.7	-10.3	[Kre94]
	Fe-OP	1.9405								
	Fe-OP	1.9405								
[Fe ₂ (hxta)(OH)(H ₂ O) ₂]	Fe-OPh	2.0105	2.0105	1.9595	1.985	3.137	104.4	-12.0	-11.6	[Mur87]
	Fe-OH	1.9595								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ P(OBu) ₂) ₂] ³⁺	Fe-OR	1.9995	1.9995	1.9455	1.983	3.507	122.5	-12.1	-12.4	[Sch00]
	Fe-OP	1.9455								
	Fe-OP	2.0035								

Tabelle 6.4 (Teil 1)

Komplex	Abstände	[Å] ^a	<i>d</i> [Å] ^b	<i>P</i> [Å] ^c	<i>d</i> _{ave} [Å] ^d	<i>d</i> (Fe-Fe) [Å]	Fe-O-Fe [°] ^e	<i>J</i> _{exp} [cm ⁻¹]	<i>J</i> _{ber} ^f [cm ⁻¹]	Lit.
[Fe ₂ (bhpp)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂] ⁺ ^s	Fe-OR	2.010	2.010	1.992	2.025	3.549	124.0	-12.5	-11.6	[Kre94]
	Fe-OP	2.0735								
	Fe-OP	1.992								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ AsO(OH)) ₂] ⁺	Fe-OR	2.00	2.00	1.895	1.955	3.48	120.6	-13.1	12.4	[Tha00]
	Fe-OAs	1.895								
	Fe-OAs	1.97								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ P(OH) ₂) ₂] ³⁺	Fe-OR	1.996	1.996	1.882	1.952	3.418	117.8	-13.7	-12.7	[Tha00]
	Fe-OP	1.882								
	Fe-OP	1.977								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ PO(OPhNO ₂)) ₂] ⁺	Fe-OR	1.99	1.99	1.93	1.962	3.43	118.7	-14.0	-13.3	[Tha00]
	Fe-OP	1.965								
	Fe-OP	1.93								
[Fe ₂ (hpta)(OBz)(H ₂ O) ₂] ^t	Fe-OR	1.996	1.996	1.957	1.976	3.608	129.3	-14.0	-12.7	[Kaw92]
	Fe-OBz	1.957								
[Fe ₂ (OH)(O ₂ P(OPh) ₂) ₂ (HB(pz) ₃) ₂] ⁺	Fe-OH	1.9695	1.9695	1.9695	1.989	3.596	131.1	-15	-15.3	[Tur94]
	Fe-OP	1.9955								
	Fe-OP	2.0025								
[Fe ₂ (OH)(O ₂ P(Ph) ₂) ₂ (HB(pz) ₃) ₂] ⁺ ^u	Fe-OH	1.972	1.972	1.972	1.977	3.560	129.1	-15	-15.0	[Tur94]
	Fe-OP	1.9795								
	Fe-OP	1.9795								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ P(OPh) ₂)(OAc)] ³⁺	Fe-OR	1.974	1.974	1.954	1.979	3.435	120.9	-15.2	-14.8	[Sch00]
	Fe-OP	2.008								
	Fe-OAc	1.954								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ PPh ₂)(MeO)(MeOH)] ³⁺	Fe-OR	1.999	1.999	1.9415	1.970	3.546	124.9	-15.9	-12.5	[Eul92]
	Fe-OP	1.9415								
[Fe ₂ (OH)(OAc) ₂ (HB(pz) ₃) ₂] ⁺	Fe-OH	1.956	1.956	1.956	1.985	3.439	123.1	-17.0	-16.7	[Arm84]
	Fe-OAc	1.999								
	Fe-OAc	1.999								
[Fe(salpa)(Hsalpa)] ₂ ^v	Fe-OR	1.957	1.957	1.957	1.972	3.217	104.1	-17.0	-16.6	[Ber74b]
	Fe-OR	1.987								
[Fe ₂ (tbpo)(O ₂ P(OH) ₂) ₂] ³⁺	Fe-OR	2.035	2.035	1.895	1.967	3.65	127.1	-21.3	-9.8	[Tha00]
	Fe-OP	1.895								
	Fe-OP	1.99								

^a OP = Diphenylphosphat- oder Diphenylphosphinat-Brücke; OAs = Dimethylarsinat-Brücke, OCr = Chromat-Brücke; OS = Sulfat-Brücke, OR = sekundäre Alkoxo-Brücke; OAc, OMe, OPh, und OH entsprechend ihrer üblichen Bedeutung. ^b Mittlerer Abstand zwischen Eisen und dem verbrückenden Hydroxo-, Alkoxo-, oder Phenoxo-Sauerstoffatom. ^c Nach Gorun und Lippard [Gor91]. ^d Mittlere Fe-O Bindungslänge aller vier oder sechs Bindungen. ^e Brückenwinkel, der das Hydroxo-, Alkoxo-, oder Phenoxo-Sauerstoffatom einschließt. ^f Berechnet nach Gleichung 6.2.1 mit $A = -10^7$ und $B = -6.8$. ^g H₃bbmp = 2,6-Bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridyl-methyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ^h H₃biomp = 2,6-Bis[(2-hydroxybenzyl)((1-methylimidazol-2-yl)-methyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ⁱ H₃bmpmp = 2,6-Bis[(2-hydroxy-3-methoxybenzyl)(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ^j H₃sal₃trien = Trisalicylidentriethylentetramin. ^k Hbbap = 2,6-Bis[bis(2-benzimidazolylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ^l H₃hxta = *N,N'*-(2-Hydroxy-5-methyl-1,3-xylylen)-bis(*N*-carboxymethyl)glycin. ^m H₃bbppmp = 2,6-Bis[(2-hydroxyphenyl)(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ⁿ tbp = *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-1,3-diaminopropan. ^o Htbpo = *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan. ^p H₃L⁹ = *N,N'*-Bissalicyliden-2-hydroxy-1,3-diaminopropan. ^q Hmtbpo = *N*-Methyl-*N,N',N'*-tris(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan. ^r Hbpmmp = 2,6-Bis[bis(2-pyridylmethyl)-aminomethyl]-4-methylphenol. ^s H₃bhpp = 2,6-Bis[(2-hydroxybenzyl)(2-pyridylmethyl)-amino]-2-propanol. ^t Hpta = 2-Hydroxy-1,3-propandiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure. ^u HB(pz)₃ = Hydrotris(1-pyrazolyl)borat. ^v H₂salpa = *N*-(3-Hydroxypropyl)salicylaldehyd. ^w H₂L = H₂Salen = *N,N'*-Ethylenbis(salicylamin), H₃L' = *N,N'*-ethylen(o-hydroxyphenylglycin)salicylamin.

Tabelle 6.4: Strukturparameter und magnetische Daten der unsymmetrisch verbrückten dinuklearen Fe(III)-Komplexe (Typ B, Abb. 6.2.2)

Die Übertragung des von Weihe und Güdel vorgeschlagenen AO-Modells zur Einbeziehung des Einflusses des Brückenwinkels auf die Kopplungskonstante bei unsymmetrisch sauerstoffverbrückten dinuklearen Eisenkomplexen führt zu keiner Verbesserung der magnetostrukturellen Korrelation. Während die nach Gleichung 6.2.1 aufgestellte Korrelation zu einer mittleren Abweichung der experimentellen Werte der Kopplungskonstanten J von der theoretischen Kurve von nur 1.359 cm^{-1} führt, liegt ΔJ bei der besten Anpassung nach Gleichung 6.2.6 bei beiden radialen Funktionen (Gl. 6.2.5b) unter Verwendung des selben Strukturparameters d bei 1.667 cm^{-1} .

Interpretation der Ergebnisse

Es muss betont werden, dass bis zum jetzigen Zeitpunkt kein geschlossenes theoretisches Konzept zur Interpretation von magnetostrukturellen Korrelationen in mehrkernigen Eisenverbindungen entwickelt werden konnte. Als Haupthinderungsgrund gilt die große Anzahl von magnetischen Orbitalen, die in eine detaillierte Betrachtung mit einfließen müsste. Fünf einfach besetzte d-Orbitale pro Eisen führen zu 10 magnetischen Orbitalen mit einer ähnlichen Zahl möglicher Austauschpfade, welche von Ginsberg [Gin71] explizit angegeben wurden. Diese hohe Anzahl macht die Analyse des magnetischen Verhaltens sehr schwierig [Sny89].

Qualitative Betrachtungen der Orbitalüberlappungen führen zu dem Schluss, dass nur wenige dieser Pfade wesentlich zur Gesamtaustauschwechselwirkung beitragen und diese maßgeblich bestimmen.

Es existieren mehrere Konzepte zur Beschreibung des Superaustauschmechanismus [Kan59, Goo63, Gir81]. Im Konzept auf der Basis der natürlichen magnetischen Orbitale, das von Kahn und Briat entwickelt worden ist [Kah76a, Kah76b, Kah85], wird die Kopplungskonstante J als Summe ferromagnetischer und antiferromagnetischer Beiträge beschrieben. Der antiferromagnetische Beitrag wird dabei entscheidend durch das Überlappungsintegral S der beteiligten natürlichen magnetischen Orbitale bestimmt. Im Gegensatz zu den meisten dinuklearen Kupfer(II)-Komplexen, wo lediglich ein magnetisches Orbital pro Cu-Zentrum in Betracht gezogen werden muss und daher nur ein stark winkelabhängiger Pfad die Austauschwechselwirkung bestimmt, existieren im Falle der Eisen(III)-Komplexe mehrere Austauschpfade mit unterschiedlich ausgeprägten Winkelabhängigkeiten ihrer Überlappungsintegrale S . Aufgrund der kugelförmigen Elektronenverteilung des *high-spin* d^5 -Ions kompensieren sich diese weitestgehend, so dass für die resultierende Austauschwechselwirkung keine signifikante Winkelabhängigkeit der Kopplungskonstanten festgestellt werden kann.

Da der Absolutwert von S für alle wichtigen Austauschpfade mit Abnahme des Fe–O-Bindungsabstandes zunimmt, sollte eine gute Korrelation zwischen J und dem kürzesten Eisen-Sauerstoff-Abstand vorliegen. Dies wurde von Gorun und Lippard gefunden und quantifiziert [Gor91]. Hoffmann *et al.* [Hay75] haben - auf der Basis semiquantitativer MO-Betrachtungen – herausgefunden, dass die Stärke der antiferromagnetischen Wechselwirkung zunehmen sollte, wenn die Elektronendichte an den Brückenatomen erhöht wird und alle anderen Parameter gleich bleiben. Je höher die Elektronendichte der verbrückenden Einheit ist, umso kleiner ist auch der Abstand zwischen Brückenatom und Eisenzentrum. Die Summe aller Überlappungsintegrale, welche die Größenordnung der Austauschwechselwirkung bestimmen, ist sehr viel größer, wenn der Abstand zwischen Brückenatom und Metallion abnimmt. Eine Schlussfolgerung daraus ist, dass die höhere Elektronendichte einer Oxo-Brücke für die wesentlich stärkere antiferromagnetische Kopplung in oxo-verbrückten Dimeren ($\sim -55 \text{ cm}^{-1} > J > \sim -135 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit hydroxo-, alkoxo- oder phenoxo-verbrückten Dimeren ($+1.2 \text{ cm}^{-1} > J > \sim -30 \text{ cm}^{-1}$) verantwortlich ist. Aromatische Substituenten zeigen einen schwachen negativen induktiven Effekt, aliphatische Substituenten dagegen einen schwachen +I-Effekt, so dass die Elektronendichte am Brückensauerstoff nach dieser Betrachtungsweise in der Reihe $\text{Ph} < \text{H} < \text{R}$ zunehmen sollte. Tatsächlich sind alkoxo-verbrückte Verbindungen im Durchschnitt stärker antiferromagnetisch gekoppelt als hydroxo-verbrückte Verbindungen. Bei phenoxo-verbrückten Verbindungen sind die antiferromagnetischen Wechselwirkungen am schwächsten ausgeprägt und bestätigen damit die Theorie.

Für die Größenordnung der Austauschwechselwirkung lässt sich demnach eine starke Abhängigkeit vom kürzesten Austauschpfad und eine schwache Abhängigkeit vom Brückenwinkel, von der Komplexgeometrie und von den terminalen Liganden erwarten. Abbildung 6.2.7 zeigt die Richtigkeit dieser Annahme. Aus Abbildung 6.2.6 geht klar hervor, dass bei unsymmetrisch verbrückten Komplexen die Phenoxo-, Alkoxo- oder Hydroxo-Brücke einen viel effizienteren Austauschpfad darstellt als dreiatomige Brücken wie Acetat-, Arsenat-, Phosphat-, Chromat- oder Sulfatanionen. Die von Gorun und Lippard vorgeschlagene Vereinfachung, bei mehratomigen Brücken nur die Fe–O-Abstände zu betrachten und die O–R-Abstände zu vernachlässigen, ist demnach unzulässig. In diesen Komplexen ist ausschließlich der Abstand zwischen den Eisenzentren und der einatomigen Sauerstoffbrücke der bestimmende Faktor. Brückenwinkel und Koordination spielen eine untergeordnete Rolle. Bei symmetrisch verbrückten Komplexen ist die Abhängigkeit zwischen dem Eisen–Sauerstoff-Abstand und der Kopplungskonstanten viel weniger ausgeprägt, so dass hier davon auszugehen ist, dass andere geometrische oder elektronische Faktoren für die Unterschiede in den Kopplungskonstanten verantwortlich sind. Diese zweifach verbrückten Komplexe

besitzen im Allgemeinen eine fast planare $\text{Fe}-(\text{OX})_2\text{-Fe}$ Brückeneinheit. Diese Planarität reduziert die Zahl der wichtigen Austauschpfade beträchtlich, so dass sich der Einfluss weiterer Strukturparameter auf die Gesamtwechselwirkung nicht länger herausmittelt. Aus diesem Grund ist eine nur auf einen Strukturparameter basierende magneto-strukturelle Korrelation bei diesen Komplexen nicht erfolgreich. Das von Weihe und Güdel vorgeschlagene auf quantenmechanischen Überlegungen basierende Modell, dass neben dem Eisen-Ligand-Abstand auch den Einfluss des Brückenwinkels berücksichtigt, ist ein Schritt in diese Richtung, allerdings führt seine Anwendung auf die Reihe der symmetrisch verbrückten Komplexe zu keiner signifikanten Verbesserung der Korrelation.

Bei unsymmetrisch verbrückten Fe(III)-Dimeren liegt eine exzellente Korrelation zwischen der Austauschkopplungskonstanten und einem einzigen strukturellen Parameter vor. Die beobachteten kleineren Abweichungen der gemessenen J-Werte im Vergleich zur berechneten Kurve müssen nicht unbedingt auf den Einfluss weiterer Strukturparameter zurückgeführt werden. Die Ursache hierfür kann auch in den unterschiedlichen Methoden der Suszeptibilitätsmessung sowie der Datenanalyse liegen. Bei einigen Komplexen wurden die magnetischen Daten nur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Einige Autoren rechneten mit einer Weiss'schen Konstante θ , andere ohne diese. Manche Autoren ließen bei der Berechnung der Kopplungskonstanten J den temperaturunabhängigen Paramagnetismus von Fe(III)-Ions außer acht. Allein durch den Wechsel von $\text{TIP} = 800 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ pro Eisendimer auf $\text{TIP} = 0$ ändert sich die Kopplungskonstante um durchschnittlich 0.3 cm^{-1} !

Vergleicht man das erhaltene Ergebnis mit anderen magnetostrukturellen Korrelationen, die auf nur einem strukturellen Parameter basieren, so stellt man fest, dass in den meisten Fällen nur eine eingeschränkte, strukturell sehr ähnliche Gruppe von Komplexen die berechneten Werte der Kopplungskonstanten wiedergibt. Kleinere strukturelle Änderungen führen zu einem leicht veränderten Parametersatz, zu einer anderen Korrelation [vgl. Cra76, Mer80, Han88, Tho96]. Es ist daher bemerkenswert, dass die gefundene Korrelation für eine Vielzahl von strukturellen Varianten zu so guten Ergebnissen führt. Neben den überwiegenden Komplexen mit einer einatomigen und zwei dreiatomigen Brücke, fallen auch solche mit nur einer dreiatomigen Brücke, mit zwei unterschiedlichen einatomigen Brücken, sowie mit zwei einatomigen und einer dreiatomigen Brücke darunter.

7. ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER MAGNETISCHEN UNTERSUCHUNGEN AN DINUKLEAREN NICKEL(II)-, COBALT(II)- UND HETERODINUKLEAREN NICKEL(II)-COBALT(II)-KOMPLEXEN

Wie Eisen sind auch Nickel und Cobalt für den menschlichen Stoffwechsel essentielle Elemente. Das Nickel(II)-Ion ist in einer ganzen Reihe von Enzymen präsent [Wal87, Cam88, Lan88]. Die vier wichtigsten Enzymgruppen, die Nickel als wesentliche Komponente besitzen, sind:

- ◆ *Ureasen* (katalysieren die Zersetzung von Harnstoff zu Kohlendioxid und Ammoniak)
- ◆ *Hydrogenasen* (katalysieren die Zwei-Elektronen-Oxidation von molekularem Wasserstoff)
- ◆ *CO-Dehydrogenasen* (katalysieren die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid)
- ◆ *Methyl-Coenzym M-Reduktase* (unterstützt die Abspaltung von Methan vom Methyl-Coenzym M)

Während das aktive Zentrum der Methyl-Coenzym M-Reduktase aus einer porphyrinähnlichen Einheit mit einem paramagnetischen Nickel-Zentrum besteht, enthalten die Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen Nickel als Teil von Eisen-Schwefel-Proteinzentren. Lediglich das aktive Zentrum der Ureasen enthält ein zweikerniges Nickelzentrum.

Cobalt ist im Vergleich zu Eisen und Nickel relativ selten in biologischen Systemen zu finden. Der wichtigste cobalthaltige Vertreter ist das Coenzym B₁₂, wo Co(III) sich im Mittelpunkt eines Corrin-Derivates befindet [Tos84]. Methionin-Aminopeptidase enthält eine zweikernige, carboxylatverbrückte Cobalteinheit [Rod93].

Cobalt spielt eine wichtige Rolle als Substitutionsmetall, speziell bei Modellkomplexen für zink- und kupferhaltige Enzyme [Hüb96].

In der vorliegenden Arbeit sollten die magnetischen Eigenschaften von Modellkomplexen der gehemmten Urease, ihrer cobalt(II)-substituierten Derivate sowie der entsprechenden heterodinuklearen Verbindungen untersucht werden.

Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Harnstoffhydrolyse wurde von Zerner *et al.* vorgeschlagen [Dix80]. Dabei attackiert ein Hydroxid-Ion, das an eines der beiden Nickel-Ionen der zweikernigen Nickeleinheit koordiniert ist, das Kohlenstoffatom des Harnstoffsubstrates, welches über das Sauerstoffatom an das andere Nickel-Ion

koordiniert ist. Dieser Mechanismus ist mit der kürzlich bestimmten Kristallstruktur der Urease aus *Klebsiella aerogenes* [Jab95] konsistent. Urease wird durch eine Reihe von Agentien gehemmt, darunter Thiole und Hydroxamsäuren. Es wurden sowohl Mechanismen vorgeschlagen, bei denen der Inhibitor nur an ein Nickel-Ion komplexiert, als auch solche, bei denen der Inhibitor die beiden Nickel-Zentren verbrückt. Pecoraro *et al.* publizierten eine Kristallstruktur eines zweikernigen Nickel(II)-Komplexes, der zwei verbrückende Salicylhydroxamat-Liganden enthält [Ste95].

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Komplexe besitzen keinen, einen oder zwei verbrückende Hydroxamat-Liganden. Als Ausgangskomplexe dienten die bereits beschriebenen Modellkomplexe der Urease NiA [Wag93] und NiB [Tur87]. Von beiden Verbindungen lagen zu Beginn der Arbeit keine aussagekräftigen magnetischen Daten vor. Synthese, Kristallstrukturen und Eigenschaften von Ni1, Ni2a und Ni2b sind in [Arn98] veröffentlicht.

In Abbildung 7.1 sind die chemischen Strukturen der untersuchten Verbindungen schematisch anhand der Dinickelverbindungen dargestellt. Abbildung 7.2 zeigt die Kristallstruktur von Ni3.

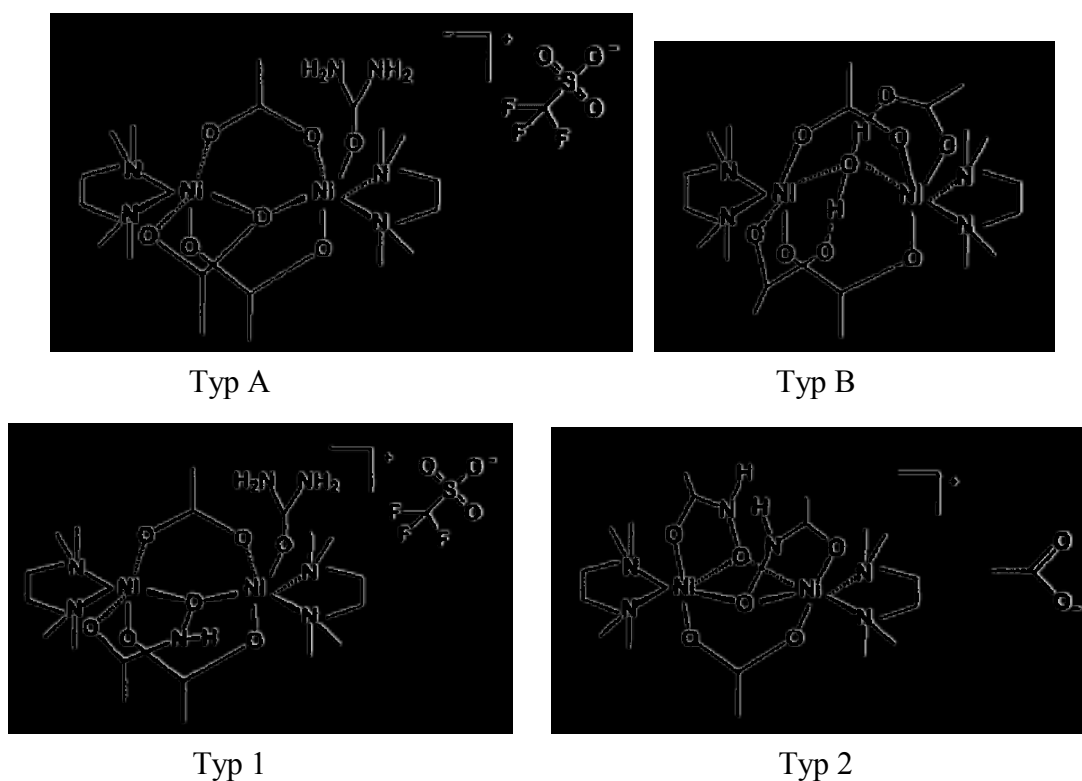


Abbildung 7.1: Chemische Strukturen der untersuchten Verbindungen:

Typ A: $[M_2(\mu-OAc)_3(urea)(tmen)_2]$ [OTf]; Typ B: $[M_2(\mu-H_2O)(\mu-OAc)_4(tmen)_2]$; Typ 1: $[M_2(\mu-OAc)_2(\mu-AA)(urea)(tmen)_2]$ [OTf]; Typ 2: $[M_2(\mu-OAc)(\mu-AA)_2(tmen)_2]$ [OX] oder $[Ni_2(\mu-OAc)(\mu-BA)_2(tmen)_2]$ [OAc]; Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung: AA: Acetohydroxamat; BA: Benzohydroxamat; OTf: Triflat = Trifluormethylsulfat; tmen: Tetramethylethylendiamin; urea = Harnstoff.

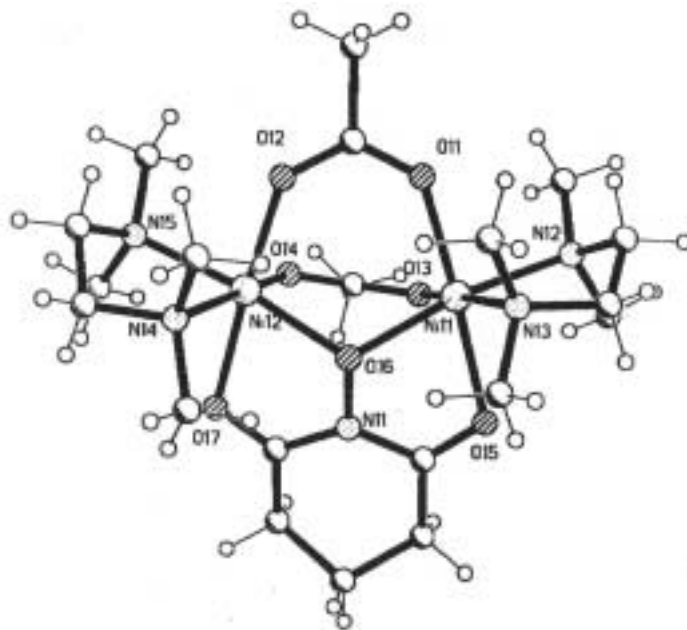


Abbildung 7.2: Kristallstruktur der Verbindung $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-glut})(\text{tmen})_2][\text{OTf}]$, glut = Glutarnitrosimid, tmen und OTf wie in Abb. 7.1

In Tabelle 7.1 sind die Molmassen, die diamagnetischen Suszeptibilitäten, die gemessenen magnetischen Momente bei Raumtemperatur sowie deren Erwartungswerte nach der Spin-only-Gleichung für alle untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Abkürzung	Molmasse [g/mol]	$\chi_{\text{dia}}^{\text{dia}}$ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	$\mu_{\text{eff}}(\text{RT})$ [μ_{B}] pro Dimer	$\mu_{\text{eff}}(g = 2.0)$ [μ_{B}] pro Dimer
NiA	736.05	-376.2	4.49	4.00
NiB	602.39	-339.0	4.57	4.00
Ni1	751.06	-380.1	4.41	4.00
Ni2a	694.07	-376.9	4.70	4.00
Ni2b	820.23	-452.8	4.58	4.00
Ni3	745.10	-373.3	4.43	4.00
CoA	736.53	-376.2	7.61	5.48
CoB	604.47	-339.0	7.17	5.48
Co1	751.55	-380.1	7.20	5.48
Co2	706.51	-363.1	7.49	5.48
CoNiA	736.29	-376.2	6.34	4.80
CoNiB	604.23	-339.0	5.99	4.80
CoNi1	751.30	-380.1	6.07	4.80

Tabelle 7.1: Molmassen, diamagnetische Suszeptibilitäten und magnetische Momente der untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur

Alle aufgelisteten Komplexe wurden magnetisch charakterisiert, indem die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität pulverisierter Proben im Temperaturbereich zwischen 4.4 und 310 K bestimmt wurde. Das beobachtete magnetische Verhalten der Proben ist recht unterschiedlich. Es reicht von nahezu paramagnetischem Verhalten bei NiB über ferromagnetische Wechselwirkungen bei Ni1, Ni2a, Ni2b und Ni3, antiferromagnetischem Verhalten bei NiA, Co1 und CoNi1 bis hin zu uneinheitlichen Eigenschaften bei einigen Dicobalt und Cobalt-Nickel-Komplexen.

Das ferromagnetische Verhalten der meisten Dinickelverbindungen äußert sich in einem Anstieg von μ_{eff} mit absinkenden Temperaturen. Das effektive magnetische Moment durchläuft ein Maximum bei ca. 15 K und sinkt zu tieferen Temperaturen wieder ab. Dieser Kurvenverlauf deutet auf eine Nullfeldaufspaltung des $S = 2$ Grundzustandes des Ni(II)_2 -Komplexes hin, welche dazu führt, dass der $|2,0\rangle$ Zustand der niedrigstliegende ist. Die gemessenen Raumtemperaturwerte der magnetischen Momente pro Nickel-dimer von 4.4 - 4.7 μ_{B} sind typisch für Nickel(II)-Ionen in oktaedrischer Geometrie.

Als Basis zur Interpretation der Daten dient die in Kap. 4.6.2 aufgeführte Gleichung 4.6.1 einer isotropen Austauschwechselwirkung zwischen zwei $S = 1$ -Spinsystemen. Der Abfall bei tiefsten Temperaturen lässt sich mit dieser Gleichung nur bei Einführung einer Weiss'schen Konstanten Θ beschreiben, welche die Nullfeldaufspaltung phänomenologisch wiedergibt. Analytische Gleichungen, welche die Nullfeldaufspaltung beinhalten, sind mit dem Vektorkopplungsmodell nur für den Fall eines isolierten Spinzentrums (s. Gl. 2.1.14 - 2.1.16) zugänglich. Bei zwei wechselwirkenden Spins müssen zur Einführung dieser Größe Matrixmethoden angewandt werden. Ein Auszug des entsprechenden Computerprogramms findet sich im Anhang. Tabelle 7.2 vergleicht die Ergebnisse beider Ansätze. In Abbildung 7.3 sind die temperaturabhängigen Verläufe der Suszeptibilität und des magnetischen Momentes dieser Verbindungen dargestellt.

Komplex	Modell ohne ZFS				Modell mit ZFS			
	J [cm^{-1}]	g	θ [K]	x_{para}	J [cm^{-1}]	g_{ave}	D [cm^{-1}]	x_{para}
NiA	-0.85	2.196	0	0.27	-0.85	2.208	-0.27	1.39
NiB	0	2.250	-0.33 ^a	100	0	2.249	4.17 ^b	100
Ni1	4.09	2.21	-1.48	0	3.35	2.245	7.9	0
Ni2a	11.65	2.16	-0.73	0	11.68	2.168	-9.29	0
Ni2b	10.61	2.131	-0.74	0	10.32	2.108	-9.07	0
Ni3	3.12	2.174	-2.72	0	1.35	2.224	8.68	0

^a Anpassung erfolgte nach Gl. 2.1.8; ^b Anpassung erfolgte nach Gl. 2.1.16

Tabelle 7.2: Magnetische Daten der dinuklearen Nickel(II)-Komplexe. Die Anpassungen erfolgten nach Gl. 4.6.1 (isotrope Wechselwirkung) bzw. mit Matrixmethoden.

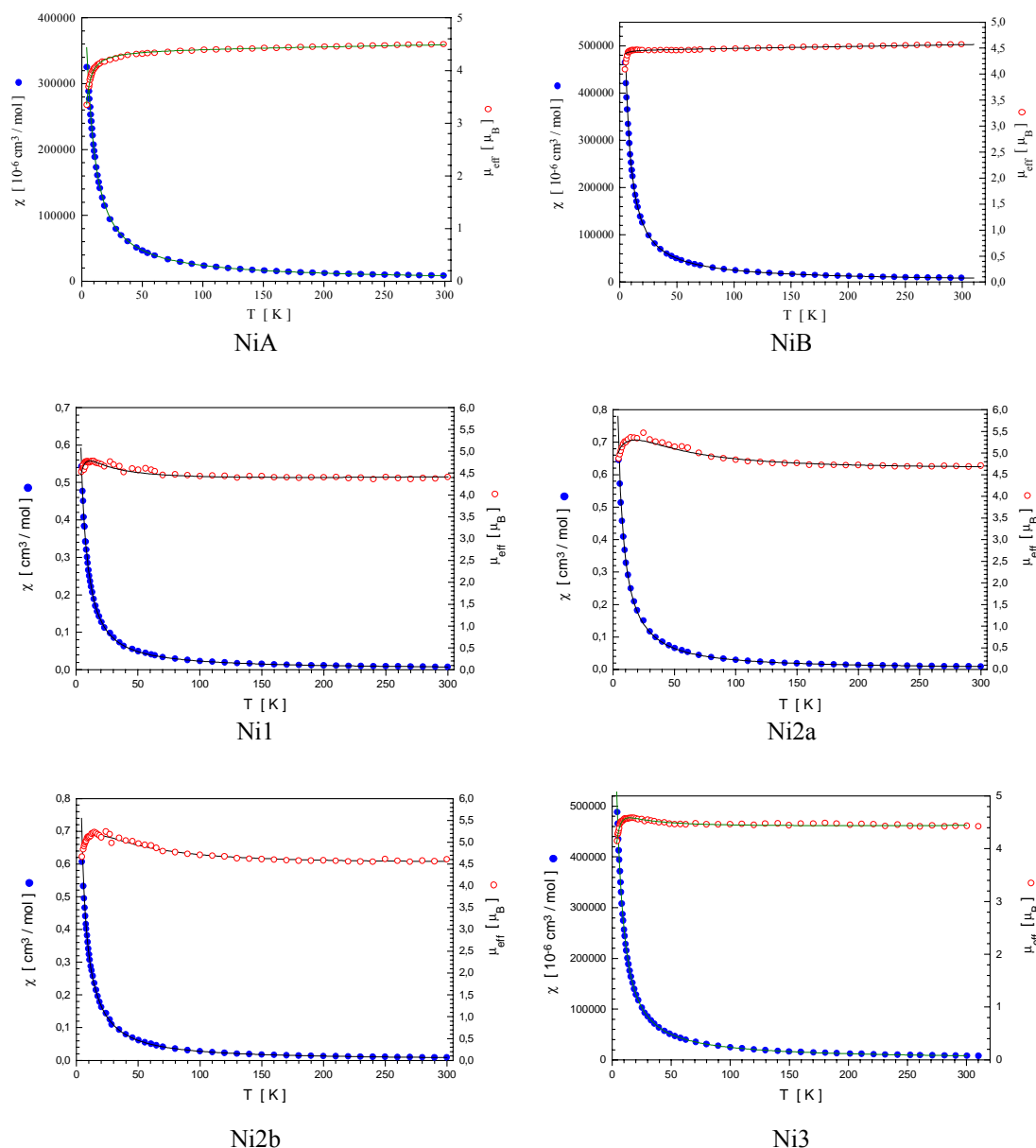


Abbildung 7.3: Suszeptibilitäten und effektive magnetische Momente vs. Temperatur der sechs untersuchten Nickelverbindungen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die besten Anpassungen an Gleichung 4.6.1 mit den in Tab. 7.2 aufgeführten Werten.

Aufgrund der ferromagnetischen Kopplung ist es nicht möglich, den Anteil der paramagnetischen Verunreinigung χ_{para} genau zu bestimmen. Deshalb wurde dieser Parameter auf 0 fixiert. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus der Ni(II)-Ionen wurde ebenfalls nicht variiert, sondern auf einen Wert von $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ festgelegt. Nag und Mitarbeiter [Nan94a, Nan94b, Nan94c] haben gezeigt, dass für eine Serie von oktaedrischen und quadratisch pyramidalen Dinickel(II)-Komplexen mit zentrosymmetrischer Struktur eine lineare Beziehung zwischen den Werten der Austauschkopplung und dem Ni–O–Ni-Brückenwinkel existiert. Der Wechsel von

antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Wechselwirkung vollzieht sich dabei bei Verkleinerung des Winkels auf unter 97°. Dieser Wert ähnelt sehr stark dem von Hatfield *et al.* [Cra76] bei hydroxo-verbrückten dinuklearen Kupfer(II)-Komplexen gefundenem Wert von 97.5°. In allen erwähnten Verbindungen findet die Austauschwechselwirkung allerdings nur in der äquatorialen Ebene statt, während die in dieser Arbeit untersuchten Nickelverbindungen neben dem äquatorialen auch einen axialen Austauschpfad zur Verfügung stellen. Zusätzlich beinhaltet der äquatoriale Pfad zwei nicht planar-koordinierte Nickelzentren. Aus diesen Gründen kann bei diesem Komplex typ keine Beziehung zwischen magnetischen und strukturellen Parametern gefunden werden. Auch eine Korrelation des J-Wertes mit einem Nickel-Sauerstoff-Bindungsabstand - wie im Kapitel 6.2 für sauerstoffverbrückte Eisen(III)-Dimere nachgewiesen - ist nicht zu beobachten. Tabelle 7.3 listet zur Verdeutlichung einige magnetische und strukturelle Daten literaturbekannter dinuklearer, einfach- bis dreifach carboxylat- bzw. hydroxamat-verbrückter Ni(II)-Komplexe auf, die Modellkomplexe der Urease bzw. ihrer gehemmten Form darstellen.

Komplekkation	Ni ... Ni [Å]	Ni-O-Ni [°]	J [cm ⁻¹]	Lit.
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-AA) ₂ (tmen) ₂] ⁺	3.005	92.91	11.65	Ni2a
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-BA) ₂ (tmen) ₂] ⁺	?	?	10.61	Ni2b
[Ni ₂ (μ-OBz)(μ-m-tbpO)(EtOH) ₂] ^{2+ a}	3.514	129.1	7.8	[Vol96b]
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-tbpO)(H ₂ O)] ^{2+ b}	3.521	128.2	7.7	[Vol96b]
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-Hshi)(μ-H ₂ shi)(pyr) ₄] ^c	3.016	93.2 / 95.2	3.87-4.68	[Ste95]
[Ni ₂ (μ-OAc) ₂ (μ-AA)(urea)(tmen) ₂] ⁺	3.434	?	4.09	Ni1
[Ni ₂ (μ ₂ -L)(μ-OAc)(H ₂ O)] ^{+ d}	3.04	90.8 / 95.1	2.9	[Nan94c]
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-H ₂ O) ₂ (tmen) ₂] ²⁺	3.56	117.2	<0	[Tur87]
[Ni ₂ (μ ₂ -L)(μ-O ₂ CCH ₂ NH ₃)(H ₂ O) ₂] ²⁺	3.07	92.6 / 95.0	-1.1	[Nan94b]
[Ni ₂ (μ-bbapO)(μ-ClO ₄)(MeOH)(H ₂ O)] ^{2+ e}	3.734	129.1	-1.8	[Vol96b]
[Ni ₂ (μ-OAc) ₂ (bimp)(H ₂ O) ₂] ^{+ f}	3.42	116.7	-1.9	[Buc89]
[Ni ₂ (μ-OBz) ₂ (μ-ppepO)(HOAc)] ^{+ g}	3.387	111.9	-3.5	[Vol96a]
[Ni ₂ (μ-OAc) ₂ (μ-OH)(Me ₃ tacn) ₂] ^{+ h}	3.40	115.2	-4.5	[Cha88]
[Ni ₂ (μ-OAc)(μ-bpepO)(μ-H ₂ O)(H ₂ O)] ^{2+ i}	3.171	87.76 / 102.53	-5.3	[Vol96b]

^a m-tbpOH = *N*-Methyl-*N,N',N'*-tris(2-benzimidazolyl-methyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan. ^b tbpOH = *N,N,N',N'*-Tetrakis(2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan. ^c H₂shi = Salicylhydroxamsäure. ^d H₂L = 7,11,19,23-Dimetheno-9,21-dimethyl-[1,5,13,17]-tetraazacycloicosa-7,9,19,21-tetraen-25,26-diole. ^e bbapOH = 2,6-Bis[bis((2-benzimidazolylmethyl)amino)methyl]-*p*-cresol. ^f Hbimp = 2,6-Bis[bis((1-methylimidazol-2-yl)methyl)amino)methyl]-4-methylphenol. ^g ppepO = 1-[bis(2-pyridylmethyl)amino]-3-[2-(2-pyridyl)ethoxy]-2-hydroxypropan. ^h Me₃tacn = *N,N,N',N'*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan. ⁱ bpepOH = 1-[*N,N*-Bis(2-benzimidazolylmethyl)-amino]-3-[2-(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)ethoxy]-2-hydroxypropan.

Tabelle 7.3: Vergleich einiger magnetostruktureller Daten von einfach bis dreifach carboxylat-verbrückten bzw. hydroxamat-verbrückten Dinickel(II)-Komplexen

Die in Tabelle 7.3 aufgelisteten Komplexe zeigen entweder schwache antiferro- oder schwache ferromagnetische Wechselwirkungen. Da aus temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an Urease aus Kidneybohnen hervorging, dass der überwiegende Teil der Nickel(II)-Ionen antiferromagnetisch gekoppelt vorliegt ($J = -6.3 \text{ cm}^{-1}$, [Cla89]), ist es bemerkenswert, dass alle hydroxamat-verbrückten Komplexe ferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen. Die ferromagnetische Kopplung ist im Falle von nur einer Hydroxamatbrücke ([Ste95]+Ni1) deutlich niedriger als in den Verbindungen mit zwei solchen Brückenliganden (Ni2a+b). Eine Hydroxamatbrücke scheint demnach einen recht effizienten Austauschpfad für eine ferromagnetische Kopplung bereitzustellen. Unklar bleibt indessen, ob die Ursache in den strukturellen Gegebenheiten der Verbrückung liegt oder grundlegend mit der Natur dieses speziellen Liganden zusammenhängt. Es wird angenommen, dass die gehinderte Urease nur eine verbrückende Hydroxamateinheit besitzt [Ste95]. Die Koordination eines Hydroxamat-Liganden an Urease scheint demnach mit einem Wechsel von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Austauschwechselwirkung verbunden zu sein. Leider fehlen zur Überprüfung dieser Fragestellung bislang magnetische Daten der inaktivierten Urease. Der Austausch von Acetohydroxamat durch Benzohydroxamat hat hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften.

Die im Folgenden beschriebenen Dicobalt und Cobalt-Nickel-Komplexe besitzen keine nennenswerte biologische Relevanz. Es sollte u.a. untersucht werden, wie sich die Substitution von Nickel durch Cobalt auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt.

Deutlich komplexer - sowohl bezüglich der experimentellen Daten als auch der theoretischen Behandlung - stellt sich die magnetische Charakterisierung der dinuklearen Cobalt(II)-Verbindungen dar. Gemeinsam ist allen vier gemessenen Komplexen ein magnetisches Moment bei Raumtemperatur zwischen 7.15 und $7.75 \mu_B$ sowie ein Abfall von μ_{eff} bei tiefsten Temperaturen. Die Suszeptibilität von Co1 durchläuft ein ausgeprägtes Maximum bei 15 K , was ein eindeutiges Indiz für eine antiferromagnetische Wechselwirkung ist, während der Temperaturverlauf von χ bei CoA, CoB und Co2 eher einer paramagnetischen Hyperbel gleicht. Das effektive magnetische Moment von CoA durchläuft ein breites Maximum bei 135 K . Der Temperaturverlauf von μ_{eff} bei Co2 zeigt gleich zwei Maxima: ein breites bei 90 K sowie ein sehr scharfes bei 8 K . Die Temperaturverläufe der Suszeptibilität sowie des magnetischen Momentes sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

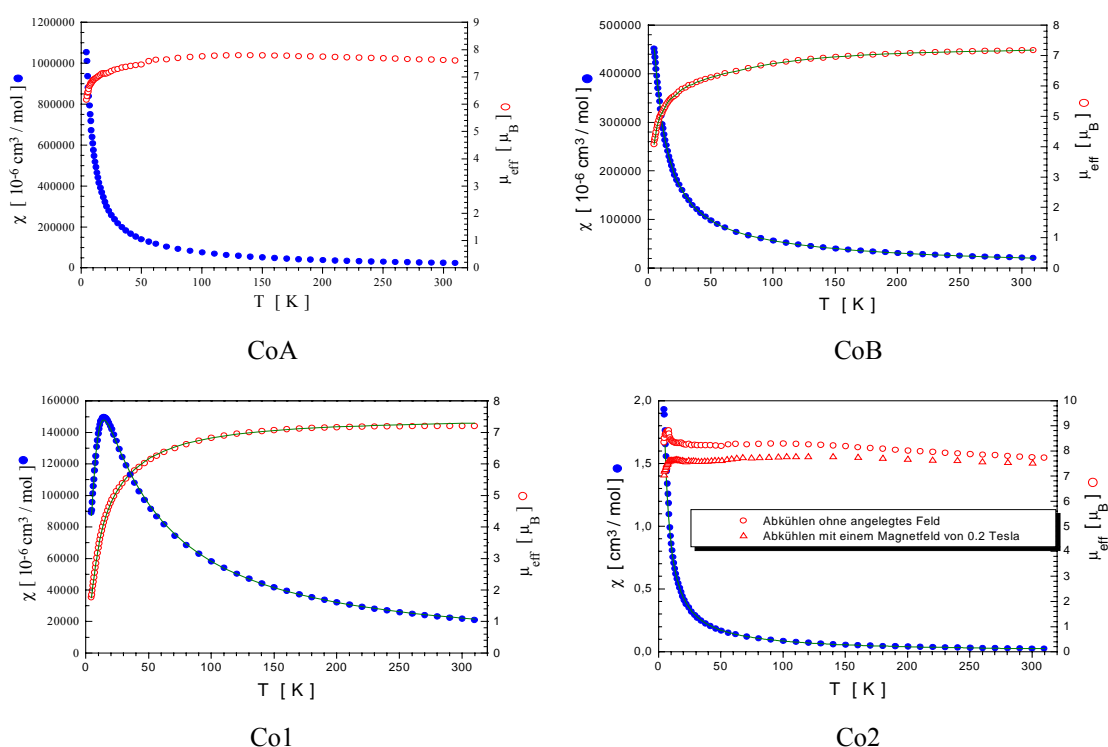


Abbildung 7.4: Suszeptibilitäten und effektive magnetische Momente vs. Temperatur der vier untersuchten Cobaltverbindungen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die besten Anpassungen an Gleichung 7.3 mit den in Tab. 7.4 aufgeführten Werten.

Die theoretische Behandlung von Cobalt(II)-Ionen gehört zu den schwierigsten Kapiteln der Magnetochemie. Dieses d^7 -Ion in seiner High-Spin Form ist stark anisotrop und besitzt ein nicht zu vernachlässigendes Bahnmoment. Dies führt dazu, dass im Falle zweier wechselwirkender Ionen alle Arten von Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Das sind neben der Austauschwechselwirkung insbesondere die Nullfeldaufspaltung und die Spin-Bahn-Kopplung. Die Vielzahl der zu berücksichtigenden Parameter führt dazu, dass auf der Basis der Anpassung der magnetischen Suszeptibilitätsdaten die elektronischen Eigenschaften der Systeme nicht exakt quantifizierbar sind. Da von Cobalt(II) keinerlei magnetostrukturelle Korrelationen bekannt sind, ist es außerdem nicht möglich, die durch Anpassung an ein bestimmtes theoretisches Modell erhaltenen Parametersätze durch Strukturvergleiche zu verifizieren. Deshalb können die hier erarbeiteten Ergebnisse lediglich als eine Möglichkeit der Interpretation angesehen werden, jedoch als diejenige, welche die physikalisch begründbarsten Werte liefert.

Aufgrund der genannten Einschränkungen ist es für eine fundiertere Charakterisierung notwendig, auf zur magnetischen Suszeptibilitätsmessung komplementäre oder diese ergänzende Methoden zurückzugreifen. Die optische Spektroskopie erlaubt beispielsweise eine Abschätzung der Ligandenfeld- und Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter. Die ESR-Spektroskopie an Einkristallen bietet die beste Möglichkeit, die Nullfeldaufspal-

tungsparameter zu bestimmen. Die insgesamt aufschlussreichste Methode stellt die Untersuchung des Magnetischen Circular dichroismus bei variabler Temperatur und variablem Magnetfeld (VTVH-MCD), speziell bei Temperaturen < 4.2 K, dar. Eine neuere Methode zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter ist die Optisch Detektierte Magnetische Resonanzspektroskopie (ODMR), die leider für Co(II)-Systeme nicht anwendbar ist.

Die genannten Methoden standen im Rahmen der Arbeit nicht zur Verfügung. Deshalb musste eine Konzentration auf die Analyse der magnetischen Daten stattfinden.

Ein oktaedrisch koordiniertes High-Spin Cobalt(II)-Ion besitzt ein Bahnmoment 1. Ordnung. Aus diesem Grund kann der Magnetismus nicht durch einen Hamiltonian, der lediglich anisotrope Wechselwirkungen erfasst (Gl. 2.1.13), beschrieben werden. Der Grundzustand im Falle einer O_h Symmetrie ist $^4T_{1g}$ (Abb. 7.5). Durch tetragonale Verzerrung spaltet sich dieser Grundzustand in einen Bahn-Singulett und einen Bahn-Triplett-Zustand auf. Spin-Bahn-Kopplung führt zu einer weiteren Aufspaltung in Energieniveaus mit unterschiedlichen Werten ihrer Spinprojektionen. Ein isoliertes Co(II)-Ion lässt sich damit durch folgenden Hamiltonian beschreiben:

$$\hat{H} = \Delta \left(L_z^2 - \frac{2}{3} \right) - \frac{3}{2} \kappa \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \left(g_e \vec{S} - \frac{3}{2} \kappa \vec{L} \right) \mu_B \vec{H} \quad (7.1)$$

Der erste Teil von Gleichung 7.1 beschreibt die tetragonale Verzerrung entlang der z-Achse, der zweite Term beschreibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung und der dritte Teil gibt die Zeeman-Wechselwirkung wieder. Hierbei ist Δ die Aufspaltungsenergie aufgrund der tetragonalen Verzerrung, λ der Spin-Bahn-Kopplungs-Parameter (üblicherweise in der Größenordnung 170 cm^{-1}), κ ein Reduktionsfaktor, g_e der Landé-Faktor des freien Elektrons und \vec{L} bzw. \vec{S} das Gesamtbahnmoment bzw. -spinmoment.

Dieser Ansatz, bei dem das Bahnmoment explizit berücksichtigt wird, gibt recht gut die Temperaturabhängigkeit der gemittelten magnetischen Suszeptibilität eines einzelnen Co(II)-Ions wieder [Boc98a]. Besitzt die betrachtete Verbindung allerdings mehr als ein Cobalt-Ion, wird die Situation deutlich komplizierter. Ein System zweier wechselwirkender Co(II)-Zentren besitzt beispielsweise vier unterschiedliche Drehimpulse: zwei Spinmomente und zwei Bahnmomente. Zur quantitativen Beschreibung dieses Systems ist es im Prinzip notwendig, die Wechselwirkungen zwischen allen zu berechnen. Die Spin-Bahnkopplung innerhalb eines Cobalt-Ions kann in der gleichen Weise berücksichtigt werden wie im Falle eines isolierten Co(II)-Ions. Die Spin-Spin-Wechselwirkung kann durch den isotropen Hamiltonian der Austauschwechselwirkung

eingeführt werden (Gl. 2.1.10). Weniger einfach ist die Berücksichtigung der Bahn-Bahn-Wechselwirkung: Ist diese isotrop oder anisotrop? Was ist eine typische Größenordnung dieser Wechselwirkung? Noch diffiziler ist die Einführung der Wechselwirkung zwischen dem Spinmoment von Co_A und dem Bahnmoment von Co_B . Aus diesen Gründen müssen zur theoretischen Beschreibung von polynuklearen Verbindungen, die mehr als ein Co(II) -Ion enthalten, einige Näherungen eingeführt werden.

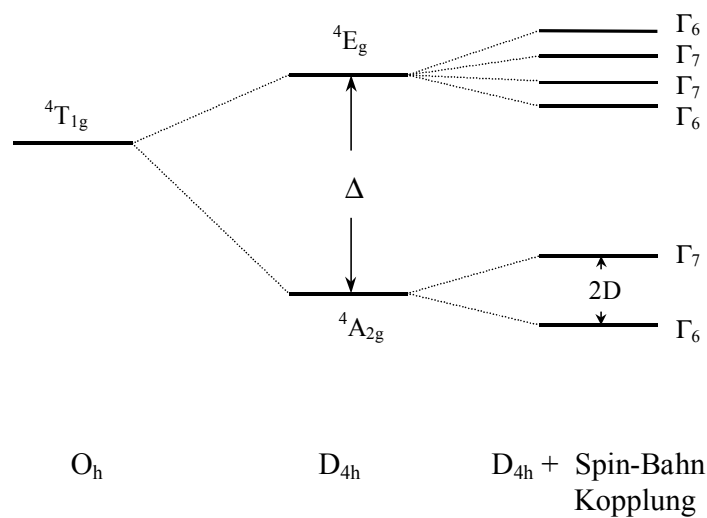


Abbildung 7.5: Aufspaltung der Energieniveaus von Co(II) durch tetragonale Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung

Wenn das Kristallfeld der D_{4h} Symmetrie, Δ , stark genug ist, werden nur die beiden niedrigstliegenden Kramers Doublets Γ_6 und Γ_7 thermisch besetzt. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Niveaus kann mit einer Nullfeldaufspaltung gleichgesetzt werden. Das Bahnmoment verschwindet somit formal aus den Überlegungen. Sein prinzipieller Einfluss ist im Tensor der Nullfeldaufspaltung auf der einen Seite und in den Werten des g -Tensors auf der anderen Seite berücksichtigt. Bei diesem Ansatz fließt außerdem nur der isotrope Anteil der Austauschwechselwirkung in die Berechnungen mit ein.

Mit Hilfe dieses Modells können die magnetischen Eigenschaften von Co1 , dessen Molekülstruktur in Abb. 7.6 gezeigt ist, hinreichend genau beschrieben werden. Jedes Co(II) -Ion ist oktaedrisch koordiniert und besitzt für sich betrachtet eine tetragonale Symmetrie. Bei Annahme, dass der größte Anteil der Gesamtaustauschwechselwirkung zwischen beiden Cobalt-Ionen von dem Austauschpfad getragen wird, der das Hydroxamat-Sauerstoffatom O5 beinhaltet, ist die C_4 -Achse auf das verbrückende Sauerstoffatom gerichtet.

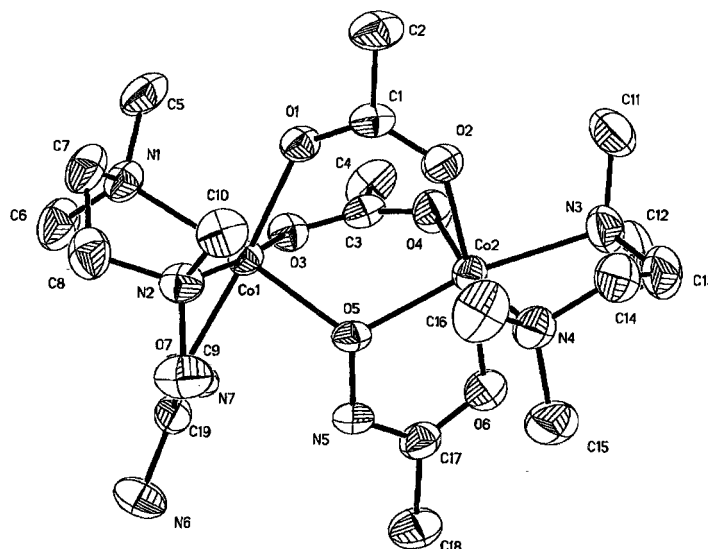


Abbildung 7.6: ORTEP-Diagramm der Molekülstruktur von Co1

Die lokalen Koordinatensysteme $x_i y_i z_i$ ($i = 1, 2$) sind in Abb. 7.7 gezeigt. Die x_i - und y_i -Achsen liegen jeweils in der Cobalt-Sauerstoff-Ebene, während die z_i -Achsen auf das verbrückende Sauerstoffatom zeigen. Der Hamilton-Operator des Systems hat damit folgendes Aussehen:

$$H = -2J\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_1\hat{D}_1\vec{S}_1 + \vec{S}_2\hat{D}_2\vec{S}_2 + \mu_B\vec{S}_1\hat{g}_1H + \mu_B\vec{S}_2\hat{g}_2H \quad (7.2)$$

wobei der erste Term die isotrope Austauschwechselwirkung, die Terme 2 und 3 die lokalen Nullfeldaufspaltungen und die Terme 4 und 5 die lokalen Zeeman-Wechselwirkungen beschreiben. In den lokalen Koordinatensystemen sind die g - und D -Tensoren jedes Co(II) -Ions diagonal. Für weitere Überlegungen ist es nötig, das molekulare Koordinatensystem XYZ (Abb. 7.7) zu verwenden. Um die lokalen g - und D -Tensoren in diesem molekularen Koordinatensystem zu erhalten, muss eine einheitliche Transformation über die Y -Achse durchgeführt werden.

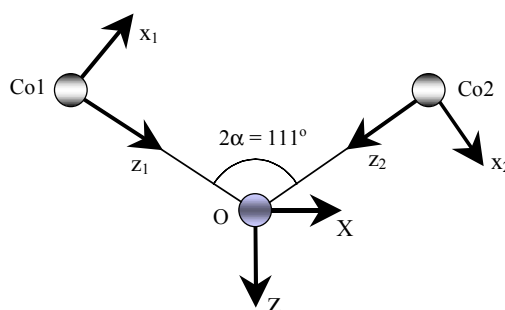


Abbildung 7.7: Molekulares Koordinatensystem zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften von Co1

Die Spinzustände des betrachteten Systems werden durch den Gesamtspin S ($S = 0, 1, 2, 3$) und seiner Projektion M charakterisiert. Alle Matricelemente des Hamiltonians Gl. 7.2 in der Form $|S_1 S_2 S M\rangle$ können bei Verwendung nichtreduzierbarer Tensoroperatoren 0., 1. oder 2. Ranges berechnet werden. Das Verfahren ist identisch mit dem in Kap. 4.6.2 für lineare $S = 1$ -Ketten beschrieben.

Durch numerische Diagonalisierung der auf diesem Weg erhaltenen Energiematrix gelangt man zu den einzelnen Energieniveaus in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Definiert man die Zustandsfunktion Z als $Z = \sum \exp(-E_i / kT)$, lassen sich die Werte der magnetischen Suszeptibilität nach Gl. 7.3 berechnen:

$$\chi_u = NkT \frac{\partial^2}{\partial H_u^2} \ln Z \quad (u = x, y, z) \quad (7.3)$$

Die Suszeptibilität pulverförmiger Proben ergibt sich dann zu: $\chi_{av} = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z)$.

Mit diesem Modell lassen sich die gemessenen Suszeptibilitätsverläufe von CoB und CoI exzellent theoretisch beschreiben. In Tabelle 7.4 sind die durch Anpassung von Gl. 7.3 an die experimentellen Daten erhaltenen besten Parameter aufgelistet.

Komplex	J (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)	g	g _⊥	R (%)
CoI: reale Symmetrie	-3.6	30	3.0	2.6	0.55
CoI: vereinfachtes Modell	-2.7	23	3.0	2.5	1.39
CoB	-0.7	45	2.9	2.5	0.97

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Anpassungen an Gl. 7.3 für CoA und CoI

Der Vergleich der mit Hilfe des beschriebenen Modells für CoI erhaltenen Ergebnisse mit denen eines vereinfachten Modells mit parallelen lokalen Koordinatensystemen zeigt eine deutliche Verbesserung der Anpassung bei Berücksichtigung des zwischen diesen vorhandenen Winkels. Die negativen Werte des Nullfeldaufspaltungsparameters D bedeuten, dass das energetisch niedrigstliegende Kramers Doublet jenes mit $M_S = \pm \frac{1}{2}$ ist. Werte um $|20 - 50| \text{ cm}^{-1}$ sind typisch für Co(II)-Ionen, selbst D -Werte von über 70 cm^{-1} wurden beschrieben [Boc99]. Interessanterweise lässt sich der gemessene Verlauf auch ohne jegliche anisotrope Wechselwirkung mit Hilfe der van Vleck'schen Gleichung für ein isotropes $S = 3/2$ Dimer gut beschreiben. Der beste Wert der Anpassung für J liegt hier bei -3.86 cm^{-1} und damit sehr nahe dem in Tabelle 7.4 genannten Wert; der gemittelte g -Faktor beträgt 2.68.

Das im Falle von CoA zu beobachtende Maximum im Verlauf des magnetischen Momentes lässt sich auf der Basis von axialer Nullfeldaufspaltung alleine prinzipiell

nicht erklären. Nur mit Hilfe eines stark anisotropen g -Tensors ist es möglich, ein solches Maximum für mononukleare Komplexe bei tieferen Temperaturen zu erzeugen [Boc98b]. Bei Annahme mehrerer wechselwirkender Spinzentren ist eine Anpassung nur unter Zuhilfenahme physikalisch unsinniger Parameter möglich. Da die strukturell identische Nickel(II)-Verbindung lediglich eine vernachlässigbar schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zeigt, ist der Fehler bei Annahme zweier nichtwechselwirkender Co(II)-Zentren wohl sehr klein. Auch mit diesem Modell konnte die Lage des Maximums bei einer so hohen Temperatur (140 K) nicht reproduziert werden.

Das magnetische Verhalten von Co₂ ist ebenfalls sehr außergewöhnlich. Es ist zuvor noch keine Verbindung beschrieben worden, die zwei Maxima im μ_{eff} -Verlauf zeigt. Ebenso unerwartet ist die Tatsache, dass eine bei angelegtem Magnetfeld abgekühlte Probe niedrigere Werte der Suszeptibilität besitzt. Eine Orientierung von Mikrokristalliten parallel zum Magnetfeld kann somit als Erklärung für das Tieftemperaturverhalten ausgeschlossen werden. Eine Anpassung an Gl. 7.3 ist nicht möglich. Zur Klärung des ungewöhnlichen Verhaltens sind weitere Untersuchungen notwendig.

Alle drei untersuchten heterodinuklearen Komplexe zeigen keine starken Wechselwirkungen. Gemeinsam ist allen ein Abfall des magnetischen Momentes bei sehr kleinen Temperaturen. Dies deutet auf eine schwache antiferromagnetische Kopplung hin, die bei CoNi1 am stärksten ausgeprägt ist. Auffallend ist das Maximum im Verlauf von μ_{eff} bei CoNiA um 180 K, das sehr demjenigen der korrespondierenden Dicobaltverbindung ähnelt. Die temperaturabhängigen Verläufe der magnetischen Suszeptibilität sowie des effektiven magnetischen Momentes sind in Abb. 7.8 gezeigt.

Eine besondere Schwierigkeit in der Interpretation der Daten der heterodinuklearen Komplexe besteht in der Unsicherheit der elementaren Zusammensetzung auf molekularer Ebene. Ein Gesamtverhältnis von Cobalt zu Nickel von 1 : 1 sagt nichts darüber aus, ob ausschließlich heterodinukleare Moleküle vorliegen oder nicht auch Dicobalt- und Dinickelkomplexe im gleichem Verhältnis. Die vorliegenden analytischen Daten geben dazu keinen Aufschluss. Die Metallgehaltsanalyse zeigt einen leichten Überschuss von Ni(II)-Ionen und spricht damit gegen das ausschließliche Vorhandensein heterodinuklearer Moleküle. Da die Geschwindigkeitskonstanten des Ligandenaustausches in Lösung sehr hoch sind [Bro99], ist aus kinetischer Sicht davon auszugehen, dass die Komplexe CoCo, CoNi und NiNi sich statistisch im Verhältnis 1 : 2 : 1 gebildet haben. Da die für die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der Komplexe an sich schon hohe Parameterzahl (J , g_x , g_y , g_z , D , E , TIP für beide Ionensorten und Δ , λ , κ

für das Co(II)-Ion) durch die Annahme drei verschiedener Moleküle in der Probe auf eine nicht vertretbare Anzahl ansteigt, ist eine quantitative Beschreibung der magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe nicht möglich.

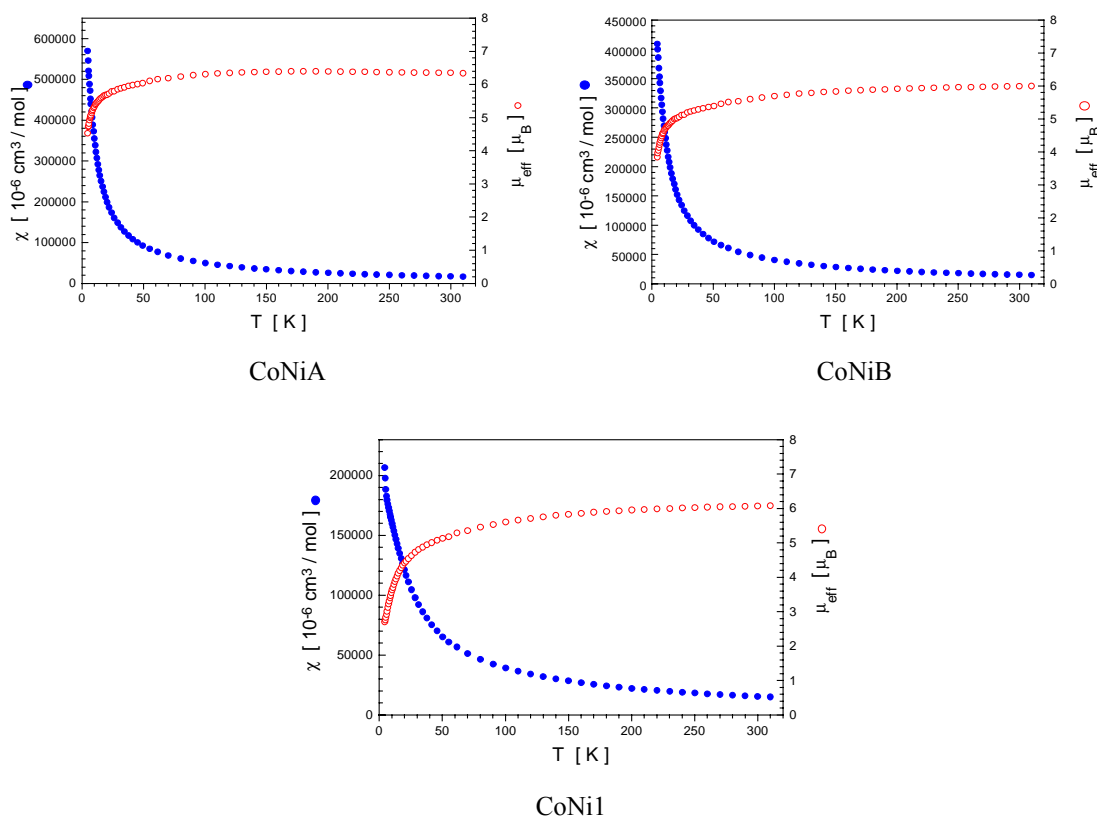


Abbildung 7.8: Suszeptibilitäten und effektive magnetische Momente vs. Temperatur der drei untersuchten Cobalt-Nickel-Verbindungen.

Der Vergleich aller Messungen eines Verbindungstyps lässt ein sich ähnelndes Verhalten erkennen und beweist damit indirekt die strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe. Die Komplexe des Typs A und B zeigen keine oder nur eine sehr kleine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung. Es scheint demnach unerheblich zu sein, ob Acetationen als einatomige oder dreiatomige Brückenliganden wirken. In keinem Fall stellen sie einen wirksamen Austauschpfad zur Verfügung. Dagegen zeigen alle hydroxamat-verbrückten Komplexe eine mehr oder weniger ausgeprägte Austauschkopplung. Während die Wechselwirkung im Falle der Dinickel(II)-Komplexe ferromagnetischer Natur ist, ist der Dicobalt(II)-Komplex CoI sowie die (partiell) heterodinukleare Verbindung CoNiI antiferromagnetisch gekoppelt.

Abbildung 7.9 zeigt einen Vergleich der magnetischen Daten aller Verbindungen gleichen Strukturtyps. Bei den Strukturtypen A, B, und 1 stellen die durchgezogenen Linien ein durch Mittelung der gemessenen Suszeptibilitätswerte der

korrespondierenden Dicobalt- bzw. Dinickelkomplexe berechnetes effektives magnetisches Moment dar. Der Vergleich mit den gemessenen Daten der heterodinuklearen CoNi-Komplexe zeigt eine relativ gute Übereinstimmung. Die nach $\Delta\chi = |\chi(\text{Co}_2) + \chi(\text{Ni}_2))/2 - \chi(\text{CoNi})| / \chi(\text{CoNi})$ berechneten mittleren prozentualen Unterschiede betragen bei Typ A 5.4 %, bei Typ B 3.0 % und bei Typ 1 16.9 %. Die beobachteten Abweichungen können als Beweis für das Vorhandensein einer dritten Spezies in der Probe - nämlich der gewünschten heterodinuklearen - angesehen werden. Eine statistische Verteilung von CoX zu CoNiX zu NiX von 1 : 2 : 1 (X = A,B,1) kann demzufolge nach den vorliegenden magnetischen Daten als durchaus wahrscheinlich betrachtet werden.

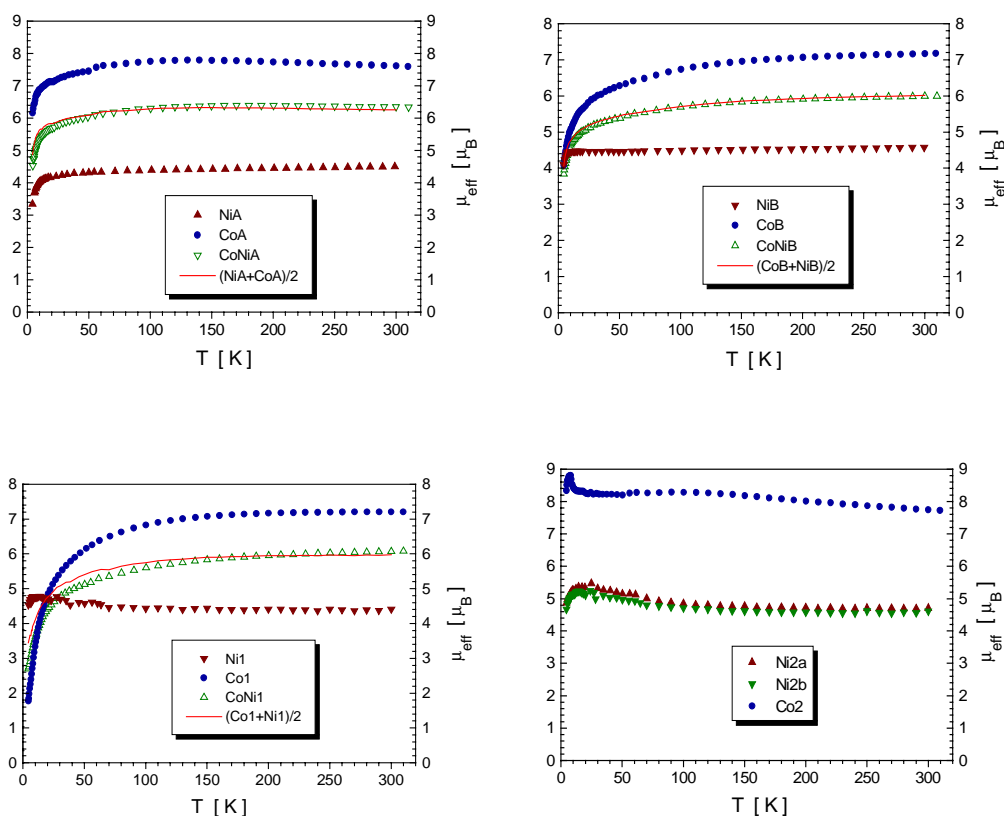


Abbildung 7.9: Vergleich der effektiven magnetischen Momente aller Komplexe eines gleichen Strukturtyps.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Synthese und strukturellen Charakterisierung von metallhaltigen Seitenkettenpolymeren. Diese sollten nach Möglichkeit flüssigkristalline Eigenschaften aufweisen und ein interessantes, d.h. vom Diamagnetismus oder reinem Paramagnetismus abweichendes, magnetisches Verhalten zeigen. Daneben sollten die magnetischen Eigenschaften einer Reihe von Übergangsmetallverbindungen untersucht und interpretiert werden.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die überraschende Feststellung, dass kupferhaltige Seitenkettenpolymere eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung aufweisen. Dieses ungewöhnliche Verhalten gab Anlass zur Hoffnung, dass sich bei Variation des Strukturtyps möglicherweise erstmals Seitenketten-Metallopolymere mit kooperativen magnetischen Eigenschaften darstellen lassen.

Es wurden mehrere Monomere, mehrheitlich auf der Basis von Methacrylsäureestern mit aromatischen Schiff-Base-Einheiten als zentralen Bausteinen, sowie ihre korrespondierenden Polymere synthetisiert. Alle Verbindungen zeigen flüssigkristallines Verhalten. Vornehmlich wurden smektische A und smektische C Phasen gefunden. Insbesondere bei den Monomeren liegen die Phasenübergangstemperaturen erstaunlich niedrig, was vor allem auf den Einfluss der sperrigen Methacrylat-Endgruppe zurückgeführt werden kann. Die Polymere liegen in einer Doppelschichtstruktur vor.

Exemplarisch synthetisierte Monomerkomplexe besitzen ebenfalls flüssigkristalline Eigenschaften. Für zwei Kupfer(II)-Komplexe konnte eine Röntgenstruktur der kristallinen Phase bei Raumtemperatur erhalten werden. Diese zeigt eine nahezu tetraedrische Koordination der beiden Schiff-Base-Liganden. EXAFS-Untersuchungen zeigen, dass alle monomeren Kupfer(II)-Komplexe eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie besitzen. Die aus diesen Messungen erhaltenen Metall-Ligand-Abstände stimmen sehr gut mit den Kristallstrukturdaten überein. Alle untersuchten Monomerkomplexe zeigen keine interessanten magnetischen Eigenschaften.

Die im Vorfeld dieser Arbeit beschriebenen magnetischen Eigenschaften von Kupfer(II)-Seitenkettenpolymeren erwiesen sich als nicht reproduzierbar. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Kupfer-Polymere zeigen weder ein auf Austauschwechselwirkung zurückzuführendes magnetisches Verhalten noch besitzen sie flüssigkristalline Eigenschaften. Es handelt sich vielmehr um amorphe Materialien, die sich oberhalb 260 °C zersetzen. Die EXAFS-Spektren dieser Proben geben keinen Hinweis auf benachbarte Kupferatome in einem Radius von 4 Å um ein Kupferzentrum.

Die erste Koordinationssphäre lässt sich unter Annahme der Koordinationszahl 4 mit für Cu(II)-Schiff-Base-Komplexe typischen Metall-Ligand-Abständen anpassen. Mit den beschriebenen Kupfer-Polymeren konnte erstmals bei diesem Typ von Metallopolymeren für eine ganze Verbindungsklasse reproduzierbar ein Metallierungsgrad von über 95 % erzielt werden. Es handelt sich bei diesen trotz vieler Unabwägbarkeiten um nahezu stöchiometrische Verbindungen. Außergewöhnlich ist ebenfalls die Löslichkeit der Proben in gängigen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol.

Weniger einheitlich ist dagegen die Zusammensetzung der synthetisierten Nickel(II)-Polymere. Die meisten Substanzen enthalten weniger als zwei Seitenketten pro Nickelion. Eine mögliche Interpretation dieses Faktums liegt in der Annahme von partiell vorkommenden dichloro- bzw. diacetato-verbrückten Nickel(II)-Paaren. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an den Proben zeigten überraschenderweise ein Maximum im Verlauf von μ_{eff} , was auf eine ferromagnetische Wechselwirkung zurückzuführen ist. Das Auftreten von Austauschwechselwirkung verlangt nach speziellen Austauschpfaden, die bei isoliert vorkommenden Nickelzentren nicht vorhanden sind. Neben den erwähnten Dimeren kommen hierfür auch lineare Nickel-Ligand-Nickel-Ketten in Frage. Einige der Nickel-Polymere besitzen zusätzlich kooperative magnetische Eigenschaften wie Hysterese und Koerzitivität. Die Sprungtemperatur liegt je nach Probe zwischen 9 und 15 K. Im Verlauf der dynamischen Suszeptibilität sind sowohl im Real- als auch im Imaginärteil im betreffenden Temperaturbereich Schultern bzw. Spitzen zu erkennen. Die synthetisierten Nickel-Polymere stellen somit die ersten Beispiele von Seitenketten-Metallopolymeren mit superparamagnetischen Eigenschaften dar. Auch bei den Nickel-Polymeren handelt es sich um amorphe Festkörper, die keine flüssigkristallinen Phasen ausbilden.

Eine detaillierte stöchiometrische Analyse der synthetisierten Seltenerd-Polymere führte nicht zum gewünschten Erfolg. Die aus Röntgenstrukturanalysen von Monomerkomplexen bekannte Anordnung von drei Seitenketten und drei Anionen pro Lanthanoid(III)-Ion konnte bei keiner Substanz nachgewiesen werden. In den Seltenerd-Polymeren sind die Schiff-Base-Liganden zumindest teilweise als anionische Liganden und nicht als Neutralliganden gebunden. Durch EXAFS-Spektroskopie an der L_{III} -Kante konnte gezeigt werden, dass sich im Regelfall keine anionischen Liganden in der ersten Koordinationssphäre befinden. Die nicht durch die Salicylaldimin-Liganden abgesättigten Koordinationsplätze werden von Wassermolekülen besetzt. Lediglich im Falle der Terbium- und Europium-Polymere konnten komplexierte Nitrationen indirekt

nachge-wiesen werden. Röntgenbeugungsexperimente sprechen dafür, dass zumindest ein Teil der Proben durchaus smektische C-Phasen ausbilden könnte.

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität sind eine Möglichkeit, den thermisch induzierten Spin-Übergang von einem *Low-Spin*- zu einem *High-Spin*-Komplex zu charakterisieren. Untersuchungen an einigen Fe(II)-Verbindungen zeigten, dass Komplexe mit dem dreizähligen bzimpy-Ligand in der Regel solche *Spin-Crossover* oberhalb Raumtemperatur und damit im für Anwendungen interessanten Temperaturbereich zeigen. Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass neben dem Ligandentyp auch die Art der Anionen sowie die Anzahl der Solvensmoleküle in der Kristallstruktur einen entscheidenden Einfluss auf die Lage und Gestalt des Übergangs besitzen bzw. dafür verantwortlich sind, ob dieser überhaupt auftritt. Solvensmoleküle besitzen einen entscheidenden Einfluss auf die kooperativen Wechselwirkungen im Kristall, welche für den Spinübergang von großer Bedeutung sind. Da deren Anzahl bei jedem Syntheseansatz variieren kann, erweist es sich als schwierig, Proben mit reproduzierbaren Eigenschaften zu synthetisieren. Die Übergangstemperatur T_C kann gesteuert werden, indem entweder die Übergangsenthalpie erhöht oder die Übergangsentropie verkleinert wird. Bei $[\text{Fe}(\text{bzimpy-1H})_2]$ treffen beide Faktoren zu, die Verbindung zeigt die höchste bisher beschriebene Übergangstemperatur.

Mit Hilfe von temperaturabhängigen EXAFS-Untersuchungen konnte beim Komplex $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Aufweitung der Metall-Ligand-Abstände während des Übergangs detailliert beobachtet werden.

Durch einen umfangreichen Vergleich der magnetischen und strukturellen Parameter diverser sauerstoffverbrückter dinuklearer Fe(III)-Komplexe konnte gezeigt werden, dass die von Gorun und Lippard vorgeschlagene Korrelation für phenoxo-, alkoxo- und hydroxo-verbrückte Verbindungen nur eine grobe Abschätzung darstellt. Im Falle der unsymmetrisch, d.h. von unterschiedlichen Brückenliganden verbrückten Verbindungen konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass nicht der kürzeste gemittelte Eisen-Sauerstoff-Bindungsabstand über eine Brücke - in diesen Komplexen ist dies häufig eine Acetat-, Phospat- oder ähnliche dreiatomige Brücke - der entscheidende strukturelle Parameter ist. Vielmehr stellt die Phenoxo-, Alkoxo- oder Hydroxo-Brücke einen viel effizienteren Austauschpfad bereit als jede dreiatomige Brücke. Folglich ist der gemittelte Eisen-Sauerstoff-Bindungsabstand R über diese Brücke mit der Größe der Kopplungskonstanten J korreliert. Dieser empirische Zusammenhang konnte unter Verwendung der Gleichung $J = -10^7 \cdot \exp(-6.8 \cdot R)$ quantifiziert werden.

Weder für symmetrisch (zwei identische Brückenliganden) noch für unsymmetrisch verbrückte Komplexe besitzt der Fe–O(X)–Fe-Bindungswinkel einen nennenswerten Einfluss auf die Kopplungskonstante. Berechnungen nach dem *Angular Overlap* Modell unter Einbeziehung dieses Winkels führten zu keiner Verbesserung der Korrelation.

Magnetische Untersuchungen an hydroxamatverbrückten Dinickel(II)-Komplexen, die Modellkomplexe der inaktivierten Urease darstellen, zeigten eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelzentren in einer Größenordnung von 4 - 11 cm⁻¹. Für das aktive Enzym ist eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung beschrieben worden. Bei der Inaktivierung durch Hydroxamsäureliganden kommt es somit im Magnetfeld zu einer Änderung der magnetischen Ordnung. Die meisten untersuchten Verbindungen zeigen eine für Ni(II)-Komplexe ungewöhnlich hohe Nullfeldaufspaltung.

Die Analyse der magnetischen Untersuchungen der korrespondierenden Dicobalt(II)-Komplexe ist weitaus schwieriger, da hier die Spin-Bahn-Kopplung neben einer üblicherweise sehr ausgeprägten Nullfeldaufspaltung eine entscheidende Rolle spielt. Durch einige Vereinfachungen konnte ein Modell entwickelt werden, das es ermöglicht, die experimentellen Daten von zwei der vier Verbindungen sehr gut zu beschreiben. Im Gegensatz zu den Nickelverbindungen ist hier der einfach hydroxamatverbrückte Komplex antiferromagnetisch gekoppelt.

9. LITERATUR

Literatur zu Kapitel 2.1: Magnetochemie

- [Adl87] P. Adler, L. Wiehl, E. Meissner, C.P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48, 517.
- [And59] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2.
- [And63] P.W. Anderson, *Solid State Phys.* **1963**, 14, 99.
- [Bar72] R.A. Bari, J. Sivardiére, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 4466.
- [Bik95] I.G. Bikchantaev, Y.G. Galyametdinov, A. Prosvirin, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, W. Haase, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 231 - 237.
- [Blö75] H.W.J. Blöte, *Physica* **1975**, 79B, 427.
- [Boc98] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 173, 167 - 283.
- [Bon64] J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Phys. Rev. A* **1964**, 135, 640 - 658.
- [Bou76] E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, „*Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*“, John Wiley and Sons, New York, **1976**.
- [Bou92] A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, F. Varret, *J. Phys. I* **1992**, 2, 1381.
- [Bou93] A. Bousseksou, F. Varret, J. Nasser, *J. Phys. I*, **1993**, 3, 1463.
- [Bro99] S. Brooker, P.G. Pflieger, B. Moubaraki, K.S. Murray, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 424 - 426.
- [Cam31] L. Cambi, A. Cagnasso, *Atti Acad. Naz. Lincei* **1931**, 13, 809.
- [Cha88] P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 365.
- [Che64] D.B. Chestnut, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 405.
- [Cos90] J.-P. Costes, F. Dahan, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2448 - 2452.
- [Cur95] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289.
- [Dec84] S. Decurtins, P. Gütlich, C.P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1.
- [Dec85] S. Decurtins, P. Gütlich, K.M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.
- [DeJ85] J.S. de Jongh, in: „*Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*“, Eds.: R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, NATO ASI Series, Reidel, Dordrecht, **1985**.
- [DeN76] T. de Neef, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 4141.
- [Dir29] P.A.M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1929**, A123, 714.
- [Dup74] C. Dupas, J.-P. Renard, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 3871.
- [Ens76] J. Ensling, P. Gütlich, K.M. Hasselbach, B.W. Fitzsimmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42, 232.
- [Fal99] K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 564 - 565.

- [Fau94] J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J.A. Real, J. Sletten, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5535 - 5540.
- [Fel78] T.R. Felthouse, E.W. Duesler, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 618.
- [Fis64] M.E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, 32, 343 - 346.
- [Gal96] Y.G. Galyametdinov, M.A. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Kharitonova, E.A. Soto Bustamante, L. Tinchurina, I.V. Ovchinnikov, W. Haase, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 922 - 926.
- [Goo63] J.B. Goodenough, „*Magnetism and the Chemical Bond*“, Interscience, New York, **1963**.
- [Goo76] H.A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293.
- [Gri71] J.S. Griffith, *Struct. Bonding* **1971**, 10, 87.
- [Gri97a] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, E.A. Soto Bustamante, A. Zaleski, W. Haase, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 45 - 48.
- [Gri97b] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 57 - 65.
- [Güt79] P. Gülich, H. Köppen, R. Link, H.G. Steinhäuser, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3977.
- [Güt81] P. Gülich, *Struct. Bonding* **1981**, 44, 83.
- [Güt90] P. Gülich, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1 - 22.
- [Güt94] P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109 - 2141.
- [Güt96] P. Gülich, J. Jung, H.A. Goodwin, in: „*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*“, Eds.: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller, NATO ASI Series, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, **1996**.
- [Hal83] F.D.M. Haldane, *Phys. Lett.* **1983**, 93A, 464; *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153.
- [Hal89] D.M. Halepoto, D.G.L. Holt, L.F. Larkworthy, G.J. Leigh, D.C. Povey, G.W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322 - 1323.
- [Hat76] W.E. Hatfield, in: „*Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*“, Eds.: E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, John Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [Hay75] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884 - 4899.
- [Hei26] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, 38, 411 - 426.
- [Hei28] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, 49, 619 - 636.
- [Isi25] E. Ising, *Z. Phys.* **1925**, 31, 253.
- [Jot70] R.W. Jotham, S.F.A. Kettle, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 145.
- [Kah76a] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 268 - 281.
- [Kah76b] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 1441 - 1446.
- [Kah85] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837 - 853.
- [Kah92] O. Kahn, J. Krober, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718 - 728.
- [Kah93] O. Kahn, „*Molecular Magnetism*“, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [Kah98] O. Kahn, C.J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44 - 48.
- [Kam50] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jap.* **1950**, 5, 48 - 51.

- [Kam79] T. Kambara, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4199.
- [Kan59] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87.
- [Kla79] W. Kläui, *J. Chem. Soc.* **1979**, 700.
- [Kön91] E. König, *Struct. Bonding* **1991**, 76, 51.
- [Kra34] H.A. Kramers, *Physica I* **1934**, 182 - 192.
- [Man91] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415.
- [Mil83] J.S. Miller, Ed., in: „*Extended Linear Chain Compounds*“, Vol. 3, Plenum Press, New York, **1983**.
- [Mil87] J.S. Miller, J.C. Calabrese, H. Rommelmann, S.R. Chittipeddi, J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769.
- [Mil88] J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201.
- [Mil92] J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 498.
- [Nav84] G. Navon, W. Kläui, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2722.
- [OCo82] C.J. O'Connor, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, 29, 203 - 283.
- [Pur84] K.F. Purcell, M.P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2620.
- [Rao81] P.S. Rao, P. Ganguli, B.R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3682.
- [Rou91] C. Roux, J. Zarembowitch, J.P. Itie, M. Verdaguer, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3174 - 3179.
- [Sch96] S. Schenker, A. Hauser, R.M. Dyson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4676 - 4682.
- [Sim81] P.G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.
- [Sin70] E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, 5, 313 - 347.
- [Sli72] C.P. Slichter, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2142.
- [Sor74] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, 35, 555.
- [Sor90] M. Sorai, Y. Maeda, H. Oshio, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, 51, 941 - 951.
- [Spi82] H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E.W. Müller, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1982**, 68, 65.
- [Tam91] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishiwara, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401.
- [Tof89] H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.
- [Ver96] M. Verdaguer, *Science* **1996**, 272, 698 - 699.
- [Vle32] J.H. van Vleck, „*The Theorie of Electric and Magnetic Suszeptibilities*“, Oxford University Press, London, **1932**
- [Waj70] J. Wajnflasz, *J. Phys. Stat. Sol.* **1970**, 40, 537.
- [Wei07] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, 6, 667.
- [Wen68] C.Y. Weng, *Ph.D. thesis*, Carnegie-Mellon University, **1968**.
- [Zar85] J. Zarembowitch, R. Claude, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1576.
- [Zim77] R. Zimmermann, E. König, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, 38, 779.

Literatur zu Kapitel 2.2: Flüssigkristalle

- [Arn59] H. Arnold, H. Sackman, *Z. Elektroch.* **1959**, 63, 1171.
[Arn63] H. Arnold, D. Demus, H. Sackmann, *Z. phys. Chem.* **1963**, 222, 15.
[Bau89] D. Bauman, Z.X. Fan, W. Haase, *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 239 - 246.
[Bou72] Y. Bouligand, *J. Physique* **1972**, 33, 525.
[Dem78] D. Demus, L. Richter, „*Textures of Liquid Crystals*“, VCH Weinheim, **1978**.
[DeV70] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1970**, 10, 219.
[DeV72] A. de Vries, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4489.
[Fri10] G. Friedel, F. Grandjean, *Bull. Soc. Franc. Miner.* **1910**, 33, 192 und 409.
[Fri31] G. Friedel, *Z. Kristallogr.* **1931**, 79, 26.
[Neh72] J. Nehring, A. Saupe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1972**, 68, 1.
[Sau73] A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 21, 211.

Literatur zu Kapitel 2.3: Metallomesogene

- [Aie99] I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, O. Francescangeli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1367 - 1372.
[Alo93] P.J. Alonso, M. Marcos, J.I. Martinez, V.M. Orera, M.L. Sanjuan, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 585 - 596.
[Alo94] P.J. Alonso, M. Marcos, J.I. Martinez, J.L. Serrano, T. Sierra, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 667 - 670.
[Alo99] P.J. Alonso, J.I. Martinez, V.M. Orera, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 649 - 655.
[Ath99] M.A. Athanassopoulou, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1999**.
[Bae96] M.J. Baena, P. Espinet, M.B. Ros, J.L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1291 - 1296.
[Bar87] J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1987**, 2, 833 - 842.
[Bar98] J. Barberá, R. Iglesias, J.L. Serrano, T. Sierra, M.R. de la Fuente, B. Palacios, M.A. Perez Jubindo, J.T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2908 - 2918.
[Bay89] J.-P. Bayle, E. Bui, F. Perez, J. Courtieu, *Bull. Soc. Chim. France* **1989**, 532 - 536.
[Bik88] I.G. Bikchantaev, R.M. Galimov, I.V. Ovchinnikov, *Teo.Eksp. Khim.* **1988**, 24, 370 - 375.
[Bik96] I.G. Bikchantaev, Y.G. Galyametdinov, O. Kharitonova, I.V. Ovchinnikov, D.W. Bruce, D.A. Dunmur, D. Guillon, B. Heinrich, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 489 - 492.
[Bin98] K. Binnemans, Y.G. Galyametdinov, S.R. Collinson, D.W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1551.
[Bin99] K. Binnemans, R. Van Deun, D.W. Bruce, Y.G. Galyametdinov, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 509.

- [Bin00] K. Binnemans, Y.G. Galyametdinov, R. Van Deun, D.W. Bruce, A.P. Polishchuk, I.G. Bikchantaev, W. Haase, A. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, im Druck.
- [Bor91] B. Borchers, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 319 - 328.
- [Bru86] D.W. Bruce, D.A. Dunmur, E. Lalinde, P.M. Maitlis, P. Styring, *Nature* **1986**, 323, 791 - 792.
- [Bue96] J. Buey, P. Espinet, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 137 - 145.
- [Cam96] E. Campillos, M. Marcos, A. Omenat, J.L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 349 - 355.
- [Car88] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1515 - 1523.
- [Car91] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* **1991**, 10, 85 - 93.
- [Des93a] R. Deschenaux, I. Kosztics, J.L. Marendaz, H. Stoeckli-Evans, *Chimia* **1993**, 47, 206 - 210.
- [Des93b] R. Deschenaux, J. L. Marendaz, J. Santiago, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 865 - 876.
- [Des93c] R. Deschenaux, J. Santiago, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 219 - 220.
- [Des97] R. Deschenaux, E. Serrano, A.M. Levelut, *Chem. Commun.* **1997**, 1577 - 1578.
- [Don97] B. Donnio, D.W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2745 - 2755.
- [Eng93] K.M. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack, J. Simon, *Liq. Cryst.* **1993**, 15, 709 - 722.
- [Esp90] P. Espinet, E. Lallinde, M. Marcos, J. Perez, J.L. Serrano, *Organometallics* **1990**, 9, 555 - 560.
- [Esp92] P. Espinet, M.A. Esteruelas, L.A. Oro, J.L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215-274.
- [Gal88] Y.G. Galyametdinov, I.G. Bikchantaev, I.V. Ovchinnikov, *Zh. Obs. Khim.* **1988**, 58, 1326 - 1331.
- [Gal91] Y.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova, I.V. Ovchinnikov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1991**, 40, 1109.
- [Gal92] Y.G. Galyametdinov, G. Ivanova, K. Griesar, A. Prosvirin, I.V. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 739 - 741.
- [Gal94a] Y.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova, A. Prosvirin, O.N. Kadkin, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, 43, 938.
- [Gal94b] Y.G. Galyametdinov, O.A. Kharitonova, O.N. Kadkin, I.V. Ovchinnikov, *Russ. Chem. Bull.* **1994**, 43, 1595.
- [Gal95] Y.G. Galyametdinov, M.A. Athanassopoulou, W. Haase, I.V. Ovchinnikov, *Russ. J. Coord. Chem.* **1995**, 21, 718 - 719.
- [Gal96a] Y.G. Galyametdinov, M.A. Athanassopoulou, K. Griesar, O. Kharitonova, E.A. Soto Bustamante, L. Tinchurina, I.V. Ovchinnikov, W. Haase, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 922 - 926.

- [Gal96b] Y.G. Galyametdinov, G. Ivanova, I.V. Ovchinnikov, A. Prosvirin, D. Guillon, B. Heinrich, D.A. Dunmur, D.W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 831 - 833.
- [Ghe83] M. Ghedini, M. Longeri, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 84, 207 - 211.
- [Ghe93] M. Ghedini, D. Pucci, E. Cesarotti, P. Antogniazza, O. Francescangeli, R. Bartolino, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 883 - 890.
- [Ghe98] M. Ghedini, F. Neve, D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 501 - 504.
- [Gir77] A.-M. Giroud-Godquin, U.T. Müller-Westerhoff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, 41, 11 - 13.
- [Gir85] A.-M. Giroud-Godquin, J.-M. Latour, J.-C. Marchon, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4452 - 4454.
- [Gir91] A.-M. Giroud-Godquin, P.M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 370 - 398.
- [Gir98] A.-M. Giroud-Godquin, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1485 - 1499.
- [Gre89] B.A. Gregg, M.A. Fox, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3024 - 3029.
- [Gri97a] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, E.A. Soto Bustamante, A. Zaleski, W. Haase, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 45 - 48.
- [Gri97b] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 57 - 65.
- [Haa90] W. Haase, S. Gehring, B. Borchers, in: „*Multifunctional Materials*“, Eds.: A.J. Buckley, G. Gallagher-Daggitt, F.E. Karasz, D.R. Ulrich, *MRS Symposium Proceedings* **1990**, 175, 249.
- [Han93] T. Hanasaki, M. Ueda, N. Nakamura, *Condensed Matter News* **1993**, 2, 9 - 14.
- [Han94] T. Hanasaki, M. Ueda, N. Nakamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 250, 257 - 267.
- [Hos90a] N. Hoshino, R. Hayakawa, T. Shibuya, Y. Matsunaga, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5129 - 5131.
- [Hos90b] N. Hoshino, H. Murakami, Y. Matsunaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1177 - 1181.
- [Hos98a] N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 77 - 108.
- [Hos98b] N. Hoshino, K. Takahashi, T. Sekiuchi, H. Tanaka, Y. Matsunaga, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 882 - 889.
- [Hud93] S.A. Hudson, P.M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861 - 885.
- [Igl96] R. Iglesias, M. Marcos, J.L. Serrano, T. Sierra, M.A. Perez-Jubindo, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2611 - 2617.
- [Kom94] T. Komatsu, K. Ohta, T. Watanabe, H. Ikemoto, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 533 - 536, 537 - 540.
- [Kro98] A. Krowczynski, J. Szydłowska, D. Pocięcha, J. Przedmojski, E. Gorecka, *Liq. Cryst.* **1998**, 25, 117 - 121.
- [Lai97a] C.K. Lai, M.-Y. Lu, F.-J. Lin, *Liq. Cryst.* **1997**, 23, 313 - 315.
- [Lai97b] C.K. Lai, F.-G. Chen, C.-H. Tsai, R. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4683 - 4688.
- [Mal76] J. Malthête, J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 34, 117.

- [Mar89] M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1641 - 1643.
- [Mar90] M. Marcos, P. Romero, J.L. Serrano, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 495 - 498.
- [Mar92a] M. Marcos, J.L. Serrano, T. Sierra, M.J. Giménez, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1523 - 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1471 - 1472.
- [Mar92b] M. Marcos, L. Oriol, J.L. Serrano, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5362 - 5368.
- [Mar99] F. Martin, S.R. Collinson, D.W. Bruce, „6th International Symposium on Metallomesogens“, Rotenburg, O24, 10.-13.06.1999.
- [Müh89] B. Mühlberger, W. Haase, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 251 - 263.
- [Nev96] F. Neve, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 277 - 289.
- [Noz98] H. Nozary, C. Piguet, P. Tissot, G. Bernardinelli, J.G. Bünzli, R. Deschenaux, D. Guillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12274 - 12288.
- [Oht85] K. Ohta, A. Ishii, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 116, 299 - 307.
- [Oht87] K. Ohta, A. Takagi, H. Muroki, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, T. Inabe, Y. Maryama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 147, 15 - 24.
- [Oht90] K. Ohta, H. Ema, Y. Morizumi, T. Watanabe, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Liq. Cryst.* **1990**, 8, 311 - 330.
- [Oht99] K. Ohta, N. Ando, I. Yamamoto, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 663 - 668.
- [Ovc84] I.V. Ovchinnikov, Y.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova, L.M. Yagfarova, *Dokl. Akad. Nauk.* **1984**, 276, 126 - 128.
- [Pie85] C. Piechocki, J. Simon, J.J. André, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 124 - 128.
- [Pra93] V. Prasad, B.K. Sadashiva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 225, 303 - 312.
- [Pra98] K. Praefke, D. Blunk, D. Singer, J.W. Goodby, K.J. Toyne, M. Hird, P. Styring, W.D.J.A. Norbert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 323, 231 - 259.
- [Ros91] M.B. Ros, N. Ruiz, J.L. Serrano, P. Espinet, *Liq. Cryst.* **1991**, 9, 77 - 86.
- [Rou90] J.P. Rourke, F.P. Fanizzi, N.J.S. Salt, D.W. Bruce, D.A. Dunmur, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 229 - 231.
- [Sal94] V. Salas Reyes, G. Soto Garrido, C. Aguilera, K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, H. Finkelmann, W. Haase, *Mol. Mat.* **1994**, 3, 297 - 303.
- [Ser93] A.G. Serrette, T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8879 - 8880.
- [Ser96] J.L. Serrano (Ed.), "Metallomesogenes", VCH, Weinheim **1996**.
- [Ses98] T. Seshadri, H.-J. Haupt, *Chem. Commun.* **1998**, 735 - 736.
- [Shi93] Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 795 - 805.
- [Swa95] T.M. Swager, H. Zheng, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 260, 301 - 306.
- [Tho92] N.J. Thompson, J.W. Goodby, K.J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 214, 81 - 95.
- [Tho93] N.J. Thompson, J.W. Goodby, K.J. Toyne, *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 381 - 402.

- [Tho96] N.J. Thompson, J.L. Serrano, M.J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 214 - 220.
- [Tia96] Y. Tian, F. Su, P. Xing, Y. Zhao, X. Tang, X. Zhao, E. Zhou, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 139 - 145.
- [Trz99] S.T. Trzaska, H. Zheng, T.M. Swager, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 130 - 134.
- [Veb83] M. Veber, R. Fugnitto, H. Strzelecka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 96, 221 - 227.
- [Vor10] D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 3120.
- [Vor23] D. Vorländer, *Z. Phys.* **1923**, 105, 211.
- [Zhe93] H. Zheng, P.J. Carroll, T.M. Swager, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 1421.

Literatur zu Kapitel 2.4: Polymere

- [Alo93] P.J. Alonso, J.A. Puértolas, P. Davidson, B. Martinez, J.I. Martinez, L. Oriol, J.L. Serrano, *Macromolecules* **1993**, 26, 4304 - 4309.
- [Alo94] P.J. Alonso, J.I. Martinez, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 663 - 667.
- [Alt95] M. Altmann, U.H.F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 603 - 605.
- [Ari55] F.S. Arimato, A.C. Haven, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6295.
- [Bar92] J. Barberá, L. Oriol, J.L. Serrano, *Liq. Cryst.* **1992**, 12, 37 - 47.
- [Cam93] E. Campillos, *Dissertation*, University of Zaragoza, **1993**.
- [Cam96] E. Campillos, M. Marcos, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.I. Martinez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 533 - 538.
- [Can99] M. Cano, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 94 - 100.
- [Car87] C. Carfagna, U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, 8, 345 - 351.
- [Car91] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Macromolecules* **1991**, 24, 2606 - 2609.
- [Car98] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, C. Troise, *Macromolecules* **1998**, 31, 1439 - 1445.
- [Cer97] P. Cerrada, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7581 - 7582.
- [Che93] G. Chen, P. Xie, R. Zhang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 225, 373 - 381.
- [Dav89] P. Davidson, A.M. Levelut, *J. Phys.* **1989**, 50, 2415.
- [Dem93] A.A. Dembek, R.R. Burch, A.E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2087 - 2089.
- [Des94] R. Deschenaux, I. Kosztics, U. Scholten, D. Guillon, M. Ibn-Elhaj, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1351 - 1352.
- [Du96] X. Du, X. Yu, S. Li, *Macromol. Symp.* **1996**, 105, 241 - 245.
- [Ghe98] M. Ghedini, B. Panunzi, A. Roviello, *Liq. Cryst.* **1998**, 25, 225 - 233.

- [Haa94] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, „*Polymeric Materials: Science and Engineering*“, ACS National Meeting, Washington D.C., 21. - 25.08.1994, **1994**, 71, 795 - 796.
- [Haa95a] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 274, 99 - 111.
- [Haa95b] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, in: „*Metal Containing Polymeric Materials*“, Eds.: C.U. Pittman Jr., C.E. Carraher, M. Zeldin, I.E. Sheats, B.M. Culbertson, Plenum-Press, New York, **1995**, 287 - 299.
- [Haa96] W. Haase, E.A. Soto Bustamante, S. Großmann, R. Werner, Y.G. Galyametdinov, *Polymer Preprints* **1996**, 37, 64 - 65.
- [Han86] K. Hanabusa, C. Kobayashi, T. Koyoma, E. Masuda, H. Shirai, Y. Kondo, K. Takemoto, E. Iizuka, N. Hojo, *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 753 - 761.
- [Han89] K. Hanabusa, J.-I. Higashi, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1 - 8.
- [Han90a] K. Hanabusa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, A. Kurose, *Polym. J.* **1990**, 22, 183 - 186.
- [Han90b] K. Hanabusa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, A. Kurose, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 489 - 496.
- [Han90c] K. Hanabusa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, N. Hojo, *Macromol. Sci. - Chem.* **1990**, A27, 1379 - 1387.
- [Han91] K. Hanabusa, Y. Tanimura, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 233 - 244.
- [Han92] K. Hanabusa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, *Macromol. Chem.* **1992**, 193, 2149 - 2161.
- [Han93] K. Hanabusa, T. Isogai, T. Koyama, H. Shirai, *Macromol. Chem.* **1993**, 194, 197 - 210.
- [Lec93] M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, „*Makromolekulare Chemie*“, Birkhäuser Verlag, **1993**.
- [Mar92] M. Marcos, L. Oriol, J.L. Serrano, *Macromolecules* **1992**, 25, 5362 - 5368.
- [Moo88] J.S. Moore, S.I. Stupp, *Polym. Bull.* **1988**, 19, 251 - 256.
- [Mor81] K.M. More, S.S. Eaton, G.R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1087.
- [Ori94] L. Oriol, P.J. Alonso, J.I. Martinez, M. Pinol, J.L. Serrano, *Macromolecules* **1994**, 27, 1869 - 1874.
- [Ori95] L. Oriol, J.L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 348 - 369.
- [Ori96] L. Oriol, in: „*Metallomesogenes*“, Ed.: J.L. Serrano, VCH, Weinheim, **1996**, 193 - 232.
- [Ori97] L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 873 - 911.
- [Pal89] F. Palacio, M.C. Moron, J. Garin, J. Reyes, J. Fontcuberta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, 176, 415 - 422.
- [Pue95] J.A. Puértolas, R. Diaz Calleja, L. Oriol, *Polymer* **1995**, 36, 4579 - 4588.

- [Pue97] J.A. Puértolas, E. Carod, R. Diaz-Calleja, P. Cerrado, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Macromolecules* **1997**, 30, 773 - 779.
- [Sae97] I.M. Saez, P. Styring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 299, 163 - 168.
- [She85] J.E. Sheats, C.E. Carraher, C.U. Pittman (Eds.), „*Metal-Containing Polymeric Systems*“, Plenum Press, New York, **1985**.
- [Sin89] P. Singh, M.D. Raush, R.W. Lenz, *Polym. Bull.* **1989**, 22, 247 - 252.
- [Stu88] S.I. Stupp, J.S. Moore, P.G. Martin, *Macromolecules* **1988**, 21, 1217 - 1221, 1222 - 1227, 1228 - 1234.
- [Sot98] E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, K. Griesar, E. Schuhmacher, W. Haase, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1337 - 1342.
- [Sug86] T. Sugano, M. Nomura, K. Awaga, P.L. Kieng, T. Ohta, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1986**, 59, 2615.
- [Tak78] S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules* **1978**, 11, 1063 - 1066.
- [Tie97] B. Tieke, „*Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*“, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [VdP89] J.F. van der Pol, E. Neeleman, R.J.M. Nolte, J.W. Zwikker, W. Drenth, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2727 - 2745.
- [Wie93] A. Wiesemann, R. Zentel, *Liq. Cryst.* **1993**, 14, 1925 - 1934.
- [Wu90] F. Wu, R. Zhang, Y. Jiang, *Chin. J. Polym. Sci.* **1990**, 8, 133 - 142.
- [Wu91] F. Wu, R. Zhang, Y. Jiang, *Chin. J. Polym. Sci.* **1991**, 9, 71 - 78.
- [Zho96] Y. Zhou, R. Liu, D. Kong, J. Sun, *Macromol. Symp.* **1996**, 105, 223 - 228.

Literatur zu Kapitel 2.5: Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [Bin82] A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich (Eds.), „*EXAFS and near edge structure*“, Springer Series in Physical Chemistry, **1982**, 27, 10.
- [Fri20] H. Fricke, *Phys. Rev.* **1920**, 16, 202.
- [Her20] G. Hertz, *Z. Phys.* **1920**, 3, 19.
- [Kon88] D.C. Koningsberger, R. Prins (Eds.), „*X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*“, Chemical Analysis, Vol. 92, Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [Kro32] R.L. Kronig, *Z. Phys.* 1932, 75, 468.
- [Say71] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
- [Say75] D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 4836.
- [Teo86] B.K. Teo, „*EXAFS: Basic principles and data analysis*“, Inorganic Chemistry Concepts 9, Springer Verlag, Berlin, **1986**.
- [Vic48] J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **1948**, 19, 855.

Literatur Kapitel 3:

- [Fan91] Z.X. Fan, W. Haase, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 6066.
- [Int74] „*International Tables for X-Ray Crystallography*“, J.A. Ibers, W.C. Hamilton (Eds.), Band IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**.
- [Has98] HASYLAB Datenblätter, Hamburg, **1998**.
- [Kah93] O. Kahn, „*Molecular Magnetism*“, VCH Publishers New York, **1993**.
- [She86] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen **1986**.
- [She93] G.M. Sheldrick, SHELXS-93, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen **1993**.
- [Sot96] E.A. Soto Bustamante, *Dissertation*, TH Darmstadt, Darmstadt, **1996**.
- [Vle32] J.H. van Vleck, „*The Theorie of Electric and Magnetic Suszeptibilities*“, Oxford University Press, London, **1932**.
- [Wer94] R. Werner, *Diplomarbeit*, TH Darmstadt, Darmstadt, **1994**.

Literatur Kapitel 4:

- [Alo94] P.J. Alonso, J.I. Martinez, I. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 663 - 667.
- [Ath99] M.A. Athanassopoulou, *Dissertation*, TU-Darmstadt, **1999**.
- [Bal99] M. Balanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, W. Haase
J. Magn. Magn. Mater. **1999**, 205, 14 - 26.
- [Ben90] A. Bencini, D. Gatteschi, „*EPR of Exchange Coupled Systems*“, Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- [Bev63] J.A. Bevan, D.P. Graddon, J.F. McConnel, *Nature*, **1963**, 109, 373.
- [Bik88] I.G. Bikchantaev, R.M. Galimov, I.V. Ovchinnikov, *Teo. Eksperim. Khim.* **1988**, 24, 370 - 375.
- [Bin00] K. Binnemans, Y.G. Galyametdinov, R. Van Deun, D.W. Bruce, A.P. Polishchuk, I.G. Bikchantaev, W. Haase, A. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, im Druck.
- [Ble52] B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc (London)* **1952**, A214, 451.
- [Cam96] E. Campillos, M. Marcos, J.L. Serrano, P.J. Alonso, J.I. Martinez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 533 - 538.
- [Car88] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1515 - 1523.
- [Car98] U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, C. Troise, *Macromolecules* **1998**, 31, 1439 - 1445.
- [Cas74] J.A. Castellano, C.S. Oh, M.T. McCaffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1974**, 27, 417.
- [Col97] R.B. Coles (Ed), „*Electrospray Ionization Mass Spectrometry*“, John Wiley & Sons, New York, **1997**.

- [Cri73] T.R. Criswell, B.H. Klandermann, D.C. Batesky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 22, 211.
- [Dri98] M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 188, 93 - 99.
- [Fal99] K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196-197, 564 - 565.
- [Fla83] H.D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876 - 881.
- [Gal88] Y.G. Galyametdinov, I.G. Bikchantaev, I.V. Ovchinnikov, *Zh. Obs. Khim.* **1988**, 58, 1326 - 1331.
- [Gal90] Y.G. Galyametdinov, D.Z. Zakieva, N.A. Ulakhovich, G.K. Budnikov, I.V. Ovchinnikov, *Zh. Obs. Khim.* **1990**, 60, 2342 - 2348.
- [Gal97] Y.G. Galyametdinov, *Persönliche Mitteilung*, **1997**.
- [Gri94] K. Griesar, Y.G. Galyametdinov, M.A. Athanassopoulou, I.V. Ovchinnikov, W. Haase, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 381 - 384.
- [Gri96] K. Griesar, *Dissertation*, TH Darmstadt, **1996**.
- [Gri97] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Balanda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 306, 57 - 65.
- [Haa92] W. Haase, K. Griesar, C. Erasmus-Buhr, "Electrical, optical and magnetic properties of organic solid state materials", Eds: L.Y. Chiang, A.F. Garito, D.J. Sandman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 247, 455 - 459.
- [Haa93] W. Haase, K. Griesar, M.F. Iskander, Y.G. Galyametdinov, *Mol. Mater.* **1993**, 3, 115 - 130.
- [Haa94] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, „Polymeric Materials: Science and Engineering“, ACS National Meeting, Washington D.C., 21. - 25.08.1994 Meeting, **1994**, 71, 795 - 796.
- [Haa95a] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 274, 99 - 111.
- [Haa95b] W. Haase, K. Griesar, E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, in: „Metal Containing Polymeric Materials“, Eds.: C.U. Pittman Jr., C.E. Carraher, M. Zeldin, I.E. Sheats, B.M. Culbertson, Plenum-Press, New York, **1995**, 287 - 299.
- [Han91] K. Hanabusa, Y. Tanimura, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, *Macromol. Chem.* **1991**, 192, 233 - 244.
- [Han92] K. Hanabusa, T. Suzuki, T. Koyama, H. Shirai, *Macromol. Chem.* **1992**, 193, 2149 - 2161.
- [Hos98b] N. Hoshino, K. Takahashi, T. Sekiuchi, H. Tanaka, Y. Matsunaga, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 882 - 889.
- [Kah85] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837 - 853.
- [Myd93] J.A. Mydosh, „Spin Glasses“, Taylor & Francis, London, **1993**.
- [Neh76] J. Nehring, M.A. Osman, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31a, 786.
- [Oht85] K. Ohta, H. Muroki, K. Hatada, I. Yamamoto, K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 130, 249.

- [Oht91] K. Ohta, O. Takenaka, H. Hasabe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 195, 103 - 121.
- [Osm76] M.A. Osman, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31a, 801.
- [Ovc84] I.V. Ovchinnikov, Y.G. Galyametdinov, G.I. Ivanova, L.M. Yagfarova, *Dokl. Akad. Nauk.* **1984**, 276, 126 - 128.
- [Per73] G.C. Percy, D.A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 2319 - 2327.
- [Pol88] A.P. Polishchuk, M.Y. Antipin, T.V. Timofeeva, Y.T. Struchkov, Y.G. Galyametdinov, I.V. Ovchinnikov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 61 - 65.
- [Pue97] J.A. Puértolas, E. Carod, R. Diaz-Calleja, P. Cerrado, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, *Macromolecules* **1997**, 30, 773 - 779.
- [Räd98] H.J. Räder, W. Schrepp, *Acta Polymer.* **1998**, 49, 272 - 293.
- [Sot96] E.A. Soto Bustamante, *Dissertation*, TH Darmstadt, Darmstadt, **1996**.
- [Sot98a] E.A. Soto Bustamante, Y.G. Galyametdinov, K. Griesar, E. Schuhmacher, W. Haase, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1337 - 1342.
- [Sot98b] E.A. Soto Bustamante, *Persönliche Mitteilung*, **1998**.
- [Tho84] D.A. Thornton, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 55, 113 - 149.
- [Tsu94] B.S. Tsukerblat, „*Group Theory in Chemistry and Spectroscopy*“ Academic Press, **1994**.
- [Var88] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii, „*Quantum Theory of Angular Momentum*“, World Scientific, Singapur, **1988**.

Literatur Kapitel 5:

- [Add87] A.W. Addison, S. Burman, C.G. Wahlgren, O.A. Rajan, T.M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2621 - 2630.
- [Boc97a] R. Boca, P. Baran, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 260, 129 - 137.
- [Boc97b] R. Boca, P. Baran, L. Dlhán, J. Sima, G. Wiesinger, F. Renz, U. El-Ayaan, W. Linert, *Polyhedron* **1997**, 16, 47 - 55.
- [Boc98] R. Boca, P. Baran, M. Boca, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, W. Linert, B. Papankova R. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 278, 190 - 196.
- [Boc00] R. Boca, M. Boca, L. Dlhán, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jarosciak, B. Papankova, F. Renz, M. Vrbova, R. Werner, *Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [Bou95] A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys.* **1995**, 5, 747.
- [Dlh97] L. Dlhán, W. Linert, F. Renz, R. Boca, *Chem. Papers* **1997**, 51, 332 - 338.
- [Gar97] Y. Garcia, P.J. van Koningsbruggen, E. Codjovi, R. Lapouyade, O. Kahn, L. Rabardel, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 857 - 858.
- [Goo72] D.M.L. Goodgame, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 3.

- [Güt78] P. Gütlich, R. Link, H.G. Steinhäuser, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2509.
- [Güt80] P. Gütlich, H. Köppen, H.G. Steinhäuser, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74, 3.
- [Güt81] P. Gütlich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.
- [Gui99] P. Guionneau, J.-F. Létard, D.S. Yufit, D. Chasseau, G. Bravic, A.E. Goeta, J.A.K. Howard, O. Kahn, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 985 - 994.
- [Had80] M.S. Haddad, W.D. Federer, M.W. Lynch, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1468.
- [Hin96] R. Hinek, H. Spiering, D. Schollmeyer, P. Gütlich, A. Hauser, *Chem. - Eur. J.* **1996**, 2, 1427 - 1434.
- [Jef97] J. Jeftic, R. Hinek, S.C. Capelli, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3080 - 3087.
- [Kah92] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 718 - 728.
- [Kah93] O. Kahn, „*Molecular Magnetism*“, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [Kah98] O. Kahn, C.J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44 - 48.
- [Kön87] E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 527.
- [Lin94] W. Linert, M. Konecny, F. Renz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1523 - 1531.
- [Mey97] W. Meyer-Klaucke, H. Winkler, M. Gerdan, H. Paulsen, S. Schwendy, A.X. Trautwein, H.F. Nolting, H. Toftlund, *HASYLAB Jahresbericht* **1997**, 78 - 79.
- [Rea97] J.A. Real, I. Castro, A. Bousseksou, R. Burriel, M. Verdaguer, M. Castro, J. Linares, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 455 - 464.
- [Ren97] F. Renz, *Dissertation*, Technische Universität Wien, Wien, **1997**.
- [Sam73] J.R. Sams, J.C. Scott, T.B. Tsin, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 451.
- [Sam76] J.R. Sams, T.B. Tsin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 488.
- [Sas73] Y. Sasaki, T. Shigematsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 3438.
- [Sor77] M. Sorai, J. Ensling, K.M. Hasselbach, P. Gütlich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197.
- [Str93] B. Strauß, V. Gutmann, W. Linert, *Monatsh. Chem.* **1993**, 124, 391 - 399.
- [Sug70] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, „*Multiplets of Transition Metal Ions*“, (*Pure Appl. Phys.* **1970**, 33).
- [Zho98] Z.J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 327 - 328.

Literatur Kapitel 6:

- [And63] P.W. Anderson, *Solid State Phys.* **1963**, 14, 25 - 83.
- [Arm84] W.H. Armstrong, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4632 - 4633.
- [Ata91] M. Atanasov, S. Angelov, *Chem. Phys.* **1991**, 150, 383 - 393.
- [Bar84] S.J. Barclay, P.E. Riley, K.N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2005 - 2010.
- [Bar92] P. Baran, A. Böttcher, H. Elias, W. Haase, M. Hüber, H. Fuess, H. Paulus *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1681 - 1686.
- [Ber74a] J.A. Bertrand, J.L. Breece, P.G. Eller, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 125 - 131.
- [Ber74b] J.A. Bertrand, P.G. Eller, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 927 - 934.

- [Ber94] I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J.S. Valentine, „*Bioinorganic Chemistry*“, University Science Book, 1994.
- [Bla96] A.J. Blake, C.M. Grant, S. Parsons, G.A. Solan, R.E.P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 321 - 327.
- [Blo66] D. Bloch, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 881.
- [Bor83] L.L. Borer, L. Thalken, C. Ceccarelli, M. Glick, J.H. Zhang, W.M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1719 - 1724.
- [Cha82] M.F. Charlot, O. Kahn, M. Drillon, *Chem. Phys.* **1982**, 70, 177.
- [Cha88] P. Chaudhuri, M. Winter, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1564-1569.
- [Chi82a] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1396 - 1402.
- [Chi82b] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2444.
- [Chi83] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2781 - 2784.
- [Chi84] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P.F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3398-3404.
- [Chr91] R.R. Chrichton, „*Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism*“, Ellis Horwood, **1991**.
- [Cra76] V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107.
- [DeB97] M.A. de Brito, A. Neves, I. Vencato, C. Zucco, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1997**, 8, 443 - 446.
- [Drü89] S. Drüecke, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, P. Fleischhauer, S. Gehring, W. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8622 - 8631.
- [Ele95] Y. Elerman, M. Kabak, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar, W. Haase, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 b, 1587 - 1590.
- [Elm94a] A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar, W. Haase, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49 b, 365 - 369.
- [Elm94b] A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar, W. Haase, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49 b, 1239 - 1242.
- [Eul92] B. Eulering, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1992**.
- [Eul95] B. Eulering, *Doktorarbeit*, Universität Münster, **1995**.
- [Fal91] G.D. Fallon, A. Markiewicz, K.S. Murray, T. Quach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 198 - 200.
- [Fle83] R. Fletcher, J.J. Hansen, J. Livermore, R.D. Willett, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 330.
- [Geh96] S. Gehring, P. Fleischhauer, M. Behlendorf, M. Hüber, J. Lorösch, W. Haase, M. Dietrich, R. Löcke, B. Krebs, H. Witzel, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 252, 13 - 17.
- [Gin71] A.P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, 5, 45.
- [Gir81] J.J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Letters* **1981**, 82, 534 - 538.

- [Goo63] J.B. Goodenough, „*Magnetism and the Chemical Bond*“, Interscience, New York, **1963**.
- [Gor91] S.M. Gorun, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1625 - 1630.
- [Gri61] J.S. Griffith, „*The Theory of Transition Metal Ions*“, Cambridge University Press, Cambridge (UK), **1961**.
- [Han88] M. Handa, N. Koga, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1988**, 61, 3853.
- [Hay75] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884 - 4899.
- [Hor99] A. Horn Junior, A. Neves, I. Vencato, V. Drago, R. Werner, W. Haase *J. Braz. Chem.*, im Druck.
- [Kah76a] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 268 - 281.
- [Kah76b] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 1441 - 1446.
- [Kah85] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837 - 853.
- [Kai95] W. Kaim, B. Schwederski, „*Bioanorganische Chemie, (2. Auflage)*“, Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [Kan59] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87.
- [Kaw92] S. Kawata, M. Nakamura, Y. Yamashita, K. Asai, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada, H. Sano, *Chem. Lett.* **1992**, 135 - 138.
- [Kre94] B. Krebs, K. Schepers, B. Bremer, G. Henkel, E. Althaus, W. Müller-Warmuth, K. Griesar, W. Haase, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1907 - 1914.
- [Lon80] G.J. Long, J.T. Wroblewski, R.V. Thundathil, D.M. Sparlin, E.O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6040 - 6046.
- [Lor87] J. Lorösch, U. Quotschalla, W. Haase, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 131, 229.
- [Mel98] M. Melnik, V. Vancova, I. Ondrejovicova, C.E. Holloway, *Rew. Inorg. Chem.* **1998**, 18, 1 - 176.
- [Men90] S. Menage, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4293 - 4297.
- [Mer80] L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 875.
- [Mik92] M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem. Lett.* **1992**, 1571 - 1574.
- [Mur74] K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 12, 1.
- [Mur87] B.P. Murch, F.C. Bradley, P.D. Boyle, V. Papaefthymiou, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7993 - 8003.
- [Nan94] K.K. Nanda, L.K. Thompson, J.N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1337 - 1338.
- [Nan95] K.K. Nanda, S.K. Dutta, S. Baitalik, K. Venkatsubramanian, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1239 - 1244.
- [Nev96] A. Neves, M.A. de Brito, I. Vencato, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2360 - 2368.
- [Nev00] A. Neves, L.M. Rossi, I. Vencato, W. Haase, R. Werner *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- [Nie95] H. Nie, S.M.J. Aubin, M.S. Mashuta, C.-C.Wu, J.F. Richardson, D.N. Hendrickson, R.M. Buchanan, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2382 - 2388.

- [Ou78] C.C. Ou, R.A. Lalancette, J.A. Potanza, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2053 - 2057.
- [Pow95] A.K. Powell, S.L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491 - 2502.
- [Rei95] J. Reim, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2649 - 2656.
- [Sca81] R.P. Scaringe, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Trans. Met. Chem. (Weinheim, Germany)* **1981**, *6*, 340.
- [Sch87] H.-H. Schmidtke, "*Quantenchemie*", VCH, Weinheim **1987**.
- [Sch00] M. Schmidt, R. Werner, R. Than, L. Westerheide, B. Eulerling, U. Pinkernell, D. Harms, U. Karst, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [Sny89] B.S. Snyder, G.S. Patterson, A.J. Abrahamson, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5214 - 5223.
- [Spa88] K. Spartalian, J.A. Bonadies, C.J. Carrano, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *152*, 135 - 138.
- [Tha00] R. Than, L. Westerheide, B. Krebs, R. Werner, K. Falk, W. Haase, *in preparation*..
- [Thi76] J.A. Thich, C.C. Ou, D. Powers, B. Vasiliou, D. Mastropaolo, J.A. Potenza, H.J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1425 - 1433.
- [Tho96] L.K. Thompson, S.K. Mandal, S.S. Tandon, J.N. Bridson, M.K. Park, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3117 - 3125.
- [Tra97] „*Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry*“, Ed.: A.X. Trautwein, DFG-Report zum Schwerpunktprogramm Bioanorganische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [Tur94] P.N. Turowski, W.H. Armstrong, S. Liu, S.N. Brown, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 636 - 645.
- [Wal90] J.D. Walker, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 756 - 761.
- [Wei97] H. Weihe, H.U. Güdel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6539 - 6543.
- [Wer97] R. Werner, A. Neves, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Wer00] R. Werner, K. Griesar, S.M. Ostrovsky, W. Haase, *Inorg. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- [Wil85] „*Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*“, Eds.: R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, NATO ASI Series, Ser. C, Vol 140, D. Reidel Publishing, Dordrecht, **1985**.
- [Yas76] „*Iron and Copper Proteins*“, Eds.: K.T. Yasunobu, H.F. Mower, O. Hayaishi, Plenum Press, New York, **1976**.
- [Yin97] L. Yin, P. Cheng, X. Yao, H. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2109 - 2112.

Literatur Kapitel 7:

- [Arn98] M. Arnold, D.A. Brown, O. Deeg, W. Errington, W. Haase, K. Herlihy, T.J. Kemp, H. Nimir, R. Werner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2920 - 2915.
- [Boc98a] R. Boca, P. Baran, L. Dlhán, G. Wltschek, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 284, 254.
- [Boc98b] R. Boca, H. Elias, W. Haase, M. Hüber, R. Klement, L. Müller, H. Paulus, I. Svoboda, M. Valko, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 278, 127 - 135.
- [Boc99] R. Boca, L. Dlhán, W. Linert, H. Ehrenberg, H. Fuess, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 359 - 366.
- [Bro99] D.A. Brown, persönliche Mitteilung, **1999**.
- [Buc89] R.M. Buchanan, M.S. Mashuta, K.J. Oberhausen, J.F. Richardson, Q. Li, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4497 - 4498.
- [Cam88] R. Cammack, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1988**, 32, 297.
- [Cha88] P. Chaudhuri, H.-J. Küppers, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1367 - 1370.
- [Cla89] P.A. Clark, D.E. Wilcox, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1326.
- [Cra76] V.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107.
- [Dix80] N.E. Dixon, P.W. Reddles, C. Gazzola, R.L. Blakeley, B. Zerner, *Can. J. Biochem.* **1980**, 58, 1335.
- [Jab95] E. Jabri, M.B. Carr, R.P. Hausinger, P.A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998.
- [Hüb96] M. Hüber, L. Bubacco, M. Beltramini, B. Salvato, H. Elias, J. Peisach, E. Larsen, S.E. Harnung, W. Haase, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7482 - 7492.
- [Lan88] „*Bioinorganic Chemistry of Nickel*“, J.R. Lancaster (Ed.), VCH, Weinheim, **1988**.
- [Nan94a] K.K. Nanda, L.K. Thompson, J.N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1337 - 1338.
- [Nan94b] K.K. Nanda, R. Das, L.K. Thompson, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1188 - 1193.
- [Nan94c] K.K. Nanda, R. Das, L.K. Thompson, K. Venkatsubramanian, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5934 - 5939.
- [Rod93] S.L. Roderick, B.W. Matthews, *Biochemistry* **1993**, 32, 3907.
- [Ste95] A.J. Stemmler, J.W. Kampf, M.L. Kirk, V.L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6368.
- [Tos84] P.J. Toscano, L.G. Marzilli, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 31, 105.
- [Tur87] U. Turpeinen, P. Hämäläinen, J. Reedijk, *Polyhedron* **1987**, 6, 1603.
- [Vol96a] D. Volkmer, A. Hörstmann, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1132 - 1135.
- [Vol96b] D. Volkmer, B. Hommerich, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3792 - 3803.
- [Wag93] H.E. Wages, K.L. Taft, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4985.
- [Wal87] C.T. Walsh, W.H. Orme-Johnson, *Biochemistry* **1987**, 26, 4901.

ANHANG A

Röntgenstrukturdaten Cu(M6R12)₂:

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cu(M6R12)₂.
 $U(\text{\AA}^2)$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(äq)		x	y	z	U(äq)
C(2)	1623(5)	157(29)	3611(19)	105(9)	O(33)	1424(3)	7562(20)	1176(8)	102(5)
C(3)	1713(4)	-1124(31)	3568(13)	99(9)	O(34)	792(3)	-3109(23)	2766(10)	127(7)
C(4)	1860(4)	-1542(30)	4026(15)	109(9)	Cu(1)	1391(1)	2254(3)	3016(1)	91(2)
C(5)	1905(5)	-677(38)	4532(16)	122(11)	O(60)	1963(3)	15333(21)	1306(9)	122(6)
C(6)	1824(4)	476(31)	4580(12)	103(9)	O(63)	1936(4)	16593(24)	479(12)	160(8)
C(7)	1684(4)	937(34)	4119(14)	88(8)	C(64)	1702(5)	10725(31)	1567(14)	125(10)
C(8)	1582(4)	2166(33)	4253(12)	90(8)	C(65)	1834(4)	14352(30)	967(13)	116(9)
C(10)	1400(4)	4159(30)	4059(12)	80(7)	C(66)	1709(4)	12073(30)	1151(14)	115(9)
C(11)	1508(4)	5138(35)	4407(11)	83(8)	C(67)	2189(5)	17174(37)	1946(18)	160(13)
C(12)	1442(5)	6354(34)	4572(13)	105(10)	C(68)	2136(5)	17437(37)	1364(17)	136(11)
C(13)	1259(5)	6725(31)	4365(13)	83(8)	C(69)	512(6)	-7706(38)	2381(18)	160(13)
C(14)	1130(4)	5907(27)	4015(11)	94(8)	C(70)	1835(5)	13112(34)	1457(16)	134(11)
C(15)	1213(4)	4639(30)	3875(11)	90(8)	C(71)	2011(5)	16423(40)	1016(19)	144(12)
C(17)	1375(4)	4530(38)	2104(14)	91(8)	C(72)	647(6)	-6497(39)	2061(18)	163(14)
C(18)	1432(4)	5767(32)	1947(15)	89(9)	C(75)	367(6)	-10060(44)	2138(19)	180(15)
C(19)	1371(4)	6284(25)	1378(15)	86(8)	C(77)	236(7)	-12389(49)	1863(22)	199(17)
C(20)	1261(5)	5669(36)	913(17)	122(11)	C(79)	2199(7)	18639(50)	1059(23)	207(18)
C(21)	1184(4)	4361(35)	1102(12)	120(10)	C(81)	486(6)	-8856(41)	1865(18)	165(14)
C(22)	1230(4)	3673(32)	1718(11)	78(7)	C(82)	349(6)	-11170(44)	1571(20)	182(15)
C(23)	1169(4)	2423(33)	1845(15)	88(8)	C(84)	214(6)	-13469(40)	1343(18)	161(13)
C(25)	1096(4)	503(35)	2419(13)	88(8)	O(76)	2360(4)	-9707(25)	3568(12)	169(9)
C(26)	1074(4)	-458(26)	1952(12)	88(8)	O(77)	2487(4)	-11368(28)	3276(13)	202(11)
C(27)	977(4)	-1751(31)	2044(15)	109(9)	C(78)	2089(8)	-8277(52)	3015(23)	209(18)
C(28)	882(5)	-1970(34)	2627(13)	103(9)	C(79)	2189(7)	-7231(49)	3291(23)	196(17)
C(29)	915(6)	-980(36)	3072(12)	118(11)	C(83)	956(7)	9970(45)	5082(20)	187(16)
C(30)	1011(4)	273(32)	2983(14)	92(8)	C(84)	2067(7)	-4913(48)	3645(22)	197(17)
C(33)	1267(5)	8838(34)	4877(15)	125(10)	C(85)	371(11)	18057(77)	4699(36)	294(31)
C(35)	1561(4)	8346(27)	1591(12)	94(8)	C(86)	568(10)	15988(80)	4976(35)	263(31)
C(36)	1571(4)	9746(29)	1202(13)	109(9)	C(87)	2255(8)	-9363(49)	2908(23)	216(19)
C(42)	1908(5)	-3691(36)	3436(16)	130(11)	C(89)	40(9)	-15689(64)	1023(30)	263(25)
C(47)	775(5)	-4182(36)	2295(16)	131(11)	C(90)	91(7)	-14682(49)	1612(22)	197(18)
C(48)	652(5)	-5299(33)	2609(14)	125(10)	C(91)	1989(7)	-5982(49)	3173(22)	202(18)
C(56)	1149(6)	10244(36)	4879(16)	149(12)	C(92)	-86(11)	16891(65)	1377(34)	314(30)
N(9)	1459(3)	2960(23)	3878(8)	77(6)	C(93)	211(11)	19806(77)	4382(35)	334(35)
N(24)	1195(4)	1667(25)	2345(12)	97(8)	C(95)	386(11)	18805(77)	3989(38)	304(32)
O(1)	1495(3)	499(18)	3140(9)	107(6)	C(97)	509(19)	17158(126)	4534(60)	469(68)
O(16)	1441(3)	4003(16)	2677(9)	99(5)	C(98)	657(12)	14023(81)	4849(38)	298(35)
O(31)	1958(3)	-2797(23)	3956(11)	148(8)	C(96)	833(8)	11632(51)	5097(23)	227(19)
O(32)	1159(3)	7907(19)	4489(9)	131(7)	C(119)	757(17)	14791(105)	5486(59)	613(56)

Bindungslängen [Å] von Cu(M6R12)₂:

C(2)-O(1)	1.32(3)	C(20)-C(21)	1.45(4)	C(42)-C(84)	1.64(5)
C(2)-C(7)	1.36(4)	C(20)-H(20)	0.93	C(47)-O(34)	1.45(3)
C(2)-C(3)	1.40(3)	C(21)-C(22)	1.48(3)	C(47)-C(48)	1.54(4)
C(3)-C(4)	1.40(3)	C(21)-H(21)	0.93	C(48)-C(72)	1.65(4)
C(3)-H(3)	0.93	C(22)-C(23)	1.33(3)	C(56)-C(83)	1.40(4)
C(4)-C(5)	1.39(4)	C(23)-N(24)	1.30(3)	N(9)-Cu(1)	1.98(2)
C(4)-O(31)	1.41(3)	C(23)-H(23)	0.93	N(24)-Cu(1)	1.96(2)
C(5)-C(6)	1.26(3)	C(25)-N(24)	1.34(3)	O(1)-Cu(1)	1.87(2)
C(5)-H(5)	0.93	C(25)-C(26)	1.37(3)	O(16)-Cu(1)	1.90(2)
C(6)-C(7)	1.39(3)	C(25)-C(30)	1.36(3)	O(60)-C(71)	1.28(4)
C(6)-H(6)	0.93	C(26)-C(27)	1.44(3)	O(60)-C(65)	1.45(3)
C(7)-C(8)	1.42(3)	C(26)-H(26)	0.93	O(63)-C(71)	1.23(4)
C(8)-N(9)	1.35(3)	C(27)-C(28)	1.43(4)	C(64)-C(66)	1.59(4)
C(8)-H(8)	0.93	C(27)-H(27)	0.93	C(65)-C(70)	1.60(4)
C(10)-N(9)	1.31(3)	C(28)-O(34)	1.31(3)	C(66)-C(70)	1.45(4)
C(10)-C(11)	1.39(3)	C(28)-C(29)	1.36(3)	C(67)-C(68)	1.29(4)
C(10)-C(15)	1.37(3)	C(29)-C(30)	1.41(4)	C(68)-C(71)	1.47(4)
C(11)-C(12)	1.33(3)	C(29)-H(29)	0.93	C(68)-C(79)	1.42(5)
C(11)-H(11)	0.93	C(30)-H(30)	0.93	C(69)-C(81)	1.57(5)
C(12)-C(13)	1.32(3)	C(33)-O(32)	1.40(3)	C(69)-C(72)	1.66(4)
C(12)-H(12)	0.93	C(33)-C(56)	1.59(4)	C(75)-C(81)	1.55(5)
C(13)-C(14)	1.36(3)	C(35)-O(33)	1.45(3)	C(75)-C(82)	1.62(5)
C(13)-O(32)	1.37(3)	C(35)-C(36)	1.61(3)	C(77)-C(84)	1.53(5)
C(14)-C(15)	1.40(3)	C(36)-C(64)	1.49(4)	C(77)-C(82)	1.56(5)
C(14)-H(14)	0.93	C(42)-O(31)	1.43(3)	C(84)-C(90)	1.57(5)
C(15)-H(15)	0.93	C(85)-C(97)	1.33(12)	O(76)-C(87)	1.56(5)
C(17)-C(18)	1.32(3)	C(86)-C(97)	1.52(12)	C(78)-C(79)	1.34(5)
C(17)-O(16)	1.37(3)	C(86)-C(98)	2.04(9)	C(78)-C(87)	1.56(6)
C(17)-C(22)	1.49(4)	C(89)-C(90)	1.61(6)	C(79)-C(91)	1.82(6)
C(18)-C(19)	1.35(3)	C(89)-C(92)	1.65(7)	C(83)-C(96)	1.83(6)
C(18)-H(18)	0.93	C(93)-C(95)	1.77(8)	C(84)-C(91)	1.52(5)
C(19)-C(20)	1.34(4)	C(98)-C(119)	1.65(12)	C(85)-C(95)	1.68(8)
C(19)-O(33)	1.38(3)				

Bindungswinkel [°] von Cu(M6R12)₂:

O(1)-C(2)-C(7)	127(3)	C(20)-C(19)-C(18)	128(3)	C(23)-N(24)-Cu(1)	119(2)
O(1)-C(2)-C(3)	116(3)	C(20)-C(19)-O(33)	109(3)	C(25)-N(24)-Cu(1)	119(2)
C(7)-C(2)-C(3)	117(3)	C(18)-C(19)-O(33)	123(3)	C(2)-O(1)-Cu(1)	124(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120(3)	C(19)-C(20)-C(21)	113(3)	C(17)-O(16)-Cu(1)	129(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120(2)	C(19)-C(20)-H(20)	124(2)	C(4)-O(31)-C(42)	122(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120(2)	C(21)-C(20)-H(20)	123(2)	C(13)-O(32)-C(33)	115(2)
C(5)-C(4)-O(31)	122(3)	C(22)-C(21)-C(20)	126(3)	C(19)-O(33)-C(35)	117(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118(3)	C(22)-C(21)-H(21)	117(2)	C(28)-O(34)-C(47)	119(3)
O(31)-C(4)-C(3)	120(3)	C(20)-C(21)-H(21)	117(2)	O(1)-Cu(1)-O(16)	144.7(8)
C(6)-C(5)-C(4)	122(4)	C(23)-C(22)-C(21)	123(3)	O(1)-Cu(1)-N(24)	93.2(9)
C(6)-C(5)-H(5)	119(2)	C(23)-C(22)-C(17)	128(3)	O(16)-Cu(1)-N(24)	96.7(10)
C(4)-C(5)-H(5)	118(2)	C(21)-C(22)-C(17)	109(3)	O(1)-Cu(1)-N(9)	97.5(9)
C(5)-C(6)-C(7)	121(3)	N(24)-C(23)-C(22)	132(3)	O(16)-Cu(1)-N(9)	89.7(8)
C(5)-C(6)-H(6)	119(2)	N(24)-C(23)-H(23)	114(2)	N(24)-Cu(1)-N(9)	151.5(10)
C(7)-C(6)-H(6)	120(2)	C(22)-C(23)-H(23)	115(2)	C(71)-O(60)-C(65)	119(3)
C(2)-C(7)-C(6)	122(3)	N(24)-C(25)-C(26)	123(3)	C(36)-C(64)-C(66)	107(2)
C(2)-C(7)-C(8)	121(3)	N(24)-C(25)-C(30)	118(3)	O(60)-C(65)-C(70)	102(2)
C(6)-C(7)-C(8)	117(3)	C(26)-C(25)-C(30)	119(3)	C(70)-C(66)-C(64)	112(3)
N(9)-C(8)-C(7)	131(2)	C(25)-C(26)-C(27)	123(3)	C(67)-C(68)-C(71)	117(4)
N(9)-C(8)-H(8)	114.7(14)	C(25)-C(26)-H(26)	119(2)	C(67)-C(68)-C(79)	122(4)
C(7)-C(8)-H(8)	115(2)	C(27)-C(26)-H(26)	119(2)	C(71)-C(68)-C(79)	121(4)
N(9)-C(10)-C(11)	129(3)	C(26)-C(27)-C(28)	118(3)	C(81)-C(69)-C(72)	106(3)
N(9)-C(10)-C(15)	121(3)	C(26)-C(27)-H(27)	121(2)	C(66)-C(70)-C(65)	105(3)

C(11)-C(10)-C(15)	110(3)	C(28)-C(27)-H(27)	121(2)	O(63)-C(71)-O(60)	117(4)
C(10)-C(11)-C(12)	126(3)	O(34)-C(28)-C(29)	121(3)	O(63)-C(71)-C(68)	124(4)
C(10)-C(11)-H(11)	117(2)	O(34)-C(28)-C(27)	123(3)	O(60)-C(71)-C(68)	119(4)
C(12)-C(11)-H(11)	116(2)	C(29)-C(28)-C(27)	115(3)	C(48)-C(72)-C(69)	102(3)
C(13)-C(12)-C(11)	118(3)	C(30)-C(29)-C(28)	126(3)	C(81)-C(75)-C(82)	105(3)
C(13)-C(12)-H(12)	120(2)	C(30)-C(29)-H(29)	117(2)	C(84)-C(77)-C(82)	106(4)
C(11)-C(12)-H(12)	121(2)	C(28)-C(29)-H(29)	116(2)	C(69)-C(81)-C(75)	109(3)
C(12)-C(13)-C(14)	124(3)	C(29)-C(30)-C(25)	118(3)	C(77)-C(82)-C(75)	104(3)
C(12)-C(13)-O(32)	128(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120(2)	C(90)-C(84)-C(77)	107(3)
C(14)-C(13)-O(32)	108(3)	C(25)-C(30)-H(30)	121(2)	C(79)-C(78)-C(87)	104(4)
C(13)-C(14)-C(15)	113(3)	O(32)-C(33)-C(56)	109(3)	C(78)-C(79)-C(91)	97(4)
C(13)-C(14)-H(14)	124(2)	O(33)-C(35)-C(36)	101(2)	C(56)-C(83)-C(96)	105(4)
C(15)-C(14)-H(14)	123(2)	C(64)-C(36)-C(35)	109(2)	C(91)-C(84)-C(42)	98(4)
C(10)-C(15)-C(14)	128(3)	O(31)-C(42)-C(84)	97(3)	C(95)-C(85)-C(97)	89(8)
C(10)-C(15)-H(15)	116(2)	O(34)-C(47)-C(48)	104(3)	C(97)-C(86)-C(98)	135(8)
C(14)-C(15)-H(15)	116(2)	C(47)-C(48)-C(72)	101(3)	C(78)-C(87)-O(76)	108(4)
C(18)-C(17)-O(16)	119(3)	C(83)-C(56)-C(33)	107(3)	C(90)-C(89)-C(92)	100(5)
C(18)-C(17)-C(22)	125(3)	C(10)-N(9)-C(8)	122(2)	C(84)-C(90)-C(89)	106(4)
O(16)-C(17)-C(22)	116(3)	C(10)-N(9)-Cu(1)	122(2)	C(84)-C(91)-C(79)	99(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120(3)	C(8)-N(9)-Cu(1)	116(2)	C(85)-C(95)-C(93)	76(5)
C(17)-C(18)-H(18)	120(2)	C(23)-N(24)-C(25)	123(2)	C(86)-C(97)-C(85)	120(10)
C(19)-C(18)-H(18)	120(2)			C(119)-C(98)-C(86)	64(5)

Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cu(M6R12)₂ der Form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(2)	94(24)	65(22)	154(30)	-3(22)	2(23)	5(18)
C(4)	93(22)	75(21)	159(26)	31(20)	1(19)	35(18)
C(6)	119(24)	108(25)	81(18)	-2(17)	-8(17)	12(20)
C(7)	92(21)	85(24)	85(21)	-10(20)	-20(18)	-7(19)
C(8)	111(21)	100(22)	63(17)	-23(18)	31(17)	-25(20)
C(10)	97(22)	63(19)	81(19)	26(16)	27(16)	21(18)
C(11)	82(19)	109(25)	56(15)	5(17)	-20(13)	-25(20)
C(12)	123(30)	94(24)	97(21)	-35(19)	-5(19)	-11(21)
C(14)	91(19)	81(20)	104(19)	28(16)	-34(15)	16(16)
C(17)	89(21)	103(27)	81(20)	-10(23)	-12(17)	42(20)
C(18)	105(22)	45(19)	113(26)	-4(19)	-22(17)	3(17)
C(19)	130(24)	28(17)	98(22)	9(17)	-16(19)	4(15)
C(21)	114(23)	178(31)	69(19)	-33(20)	0(16)	29(22)
C(22)	92(20)	86(22)	54(16)	8(18)	-11(15)	33(18)
C(23)	96(20)	64(22)	106(25)	17(20)	9(16)	5(18)
C(25)	114(23)	102(27)	43(18)	-9(20)	-22(16)	9(19)
C(26)	104(21)	99(20)	61(17)	0(17)	0(14)	-10(16)
C(28)	154(28)	75(22)	78(20)	13(20)	-23(19)	-9(20)
C(29)	203(35)	100(24)	50(17)	-32(20)	-15(19)	44(25)
C(30)	124(22)	70(24)	79(23)	-3(18)	-33(17)	-22(18)
N(9)	113(16)	56(14)	59(12)	16(12)	-25(11)	25(13)
N(24)	141(21)	37(13)	108(18)	9(14)	-43(15)	-13(13)
O(1)	104(14)	99(15)	116(14)	-28(12)	-22(12)	26(12)
O(16)	124(15)	65(12)	107(14)	-13(11)	8(12)	3(10)
O(31)	163(19)	106(17)	169(20)	14(16)	-42(15)	39(16)
O(32)	150(18)	103(15)	134(16)	-24(13)	-50(13)	12(14)
O(33)	112(13)	95(15)	101(12)	11(12)	6(10)	14(12)
O(34)	156(19)	91(16)	132(17)	7(14)	-14(14)	-2(14)
Cu(1)	114(3)	77(2)	80(2)	2(2)	-12(2)	5(2)

Röntgenstrukturdaten Cu(1R4)₂:

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cu(1R4)₂. U(äq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(äq)		x	y	z	U(äq)
Cu(1)	435(1)	4909(1)	3764(1)	36(1)	C(36B)	-6167(49)	7104(17)	-1723(27)	120(14)
N(1)	-213(7)	5120(2)	5168(5)	39(1)	Cu(2)	-8039(1)	4954(1)	8841(1)	39(1)
N(2)	-114(7)	4702(2)	2291(4)	34(1)	N(3)	-7523(7)	5177(2)	10318(4)	38(1)
O(1)	1029(6)	5531(2)	3382(4)	44(1)	N(4)	-7375(7)	4769(2)	7430(5)	38(1)
O(2)	1292(6)	4335(2)	4227(4)	44(1)	O(7)	-8888(7)	5543(2)	8376(4)	51(1)
O(3)	3591(11)	6964(3)	4042(7)	79(3)	O(8)	-8660(6)	4347(2)	9208(4)	45(1)
O(4)	4158(9)	2958(3)	3798(5)	63(2)	O(9)	-11607(12)	6954(3)	8744(6)	80(3)
O(5)	-4356(7)	3908(3)	6825(5)	62(2)	O(10)	-11262(10)	2923(3)	8446(7)	79(2)
O(6)	-4076(7)	5837(3)	-161(5)	67(2)	O(11)	-3569(7)	4065(3)	12812(5)	62(2)
C(1)	292(9)	5495(3)	5637(6)	39(2)	O(12)	-3285(8)	6001(2)	5795(5)	63(2)
C(2)	1237(9)	5833(3)	5180(6)	41(2)	C(37)	-8148(9)	5542(3)	10710(6)	41(2)
C(3)	1489(9)	5849(3)	4063(6)	38(2)	C(38)	-9084(9)	5869(3)	10138(6)	42(2)
C(4)	2315(11)	6233(3)	3687(7)	49(2)	C(39)	-9384(9)	5863(3)	9001(7)	42(2)
C(5)	2849(10)	6574(3)	4373(7)	48(2)	C(40)	-10250(10)	6233(3)	8526(7)	47(2)
C(6)	2638(11)	6554(3)	5478(7)	60(2)	C(41)	-10790(11)	6585(3)	9139(7)	56(2)
C(7)	1857(10)	6199(3)	5861(6)	54(2)	C(42)	-10559(12)	6578(3)	10254(8)	62(2)
C(8)	521(8)	4338(3)	1890(5)	38(2)	C(43)	-9707(10)	6238(3)	10726(7)	51(2)
C(9)	1497(8)	4011(3)	2457(5)	37(2)	C(44)	-7919(9)	4399(3)	6953(5)	41(2)
C(10)	1815(8)	4015(3)	3598(6)	38(2)	C(45)	-8846(8)	4051(3)	7392(5)	37(2)
C(11)	2726(11)	3662(3)	4052(6)	47(2)	C(46)	-9136(9)	4034(3)	8499(6)	41(2)
C(12)	3300(10)	3314(3)	3421(7)	49(2)	C(47)	-9928(11)	3650(3)	8862(6)	49(2)
C(13)	3011(10)	3317(3)	2304(7)	53(2)	C(48)	-10461(11)	3308(3)	8162(7)	55(2)
C(14)	2122(10)	3661(3)	1846(6)	47(2)	C(49)	-10283(12)	3340(4)	7058(7)	64(3)
C(15)	-1260(8)	4831(3)	5680(6)	36(2)	C(50)	-9459(10)	3702(3)	6699(7)	52(2)
C(16)	-1434(8)	4820(3)	6760(6)	42(2)	C(51)	-6497(8)	4900(3)	10984(5)	38(2)
C(17)	-2474(10)	4510(3)	7193(7)	50(2)	C(52)	-6341(7)	4930(4)	12102(5)	42(2)
C(18)	-3322(10)	4219(3)	6504(7)	46(2)	C(53)	-5348(9)	4647(3)	12681(6)	46(2)
C(19)	-3176(10)	4244(3)	5425(6)	50(2)	C(54)	-4507(9)	4327(3)	12163(7)	48(2)
C(20)	-2143(9)	4537(3)	5020(6)	46(2)	C(55)	-4615(10)	4294(3)	11053(7)	51(2)
C(21)	-1137(7)	4981(3)	1635(5)	36(2)	C(56)	-5623(10)	4583(3)	10486(6)	49(2)
C(22)	-2001(9)	5293(3)	2156(6)	45(2)	C(57)	-6348(8)	5067(3)	6930(6)	39(2)
C(23)	-2992(10)	5582(3)	1595(6)	50(2)	C(58)	-5467(9)	5357(3)	7617(6)	43(2)
C(24)	-3147(9)	5562(3)	490(7)	48(2)	C(59)	-4436(10)	5655(3)	7210(7)	51(2)
C(25)	-2282(9)	5242(3)	-35(6)	51(2)	C(60)	-4287(11)	5675(3)	6105(7)	49(2)
C(26)	-1306(8)	4959(4)	515(5)	44(2)	C(61)	-5128(9)	5380(3)	5431(6)	49(2)
C(27)	3641(16)	7042(4)	2939(10)	90(4)	C(62)	-6150(9)	5078(3)	5847(6)	44(2)
C(28)	4437(14)	2921(4)	4932(9)	77(3)	C(63)	-11880(16)	6977(5)	7600(9)	93(5)
C(29)	-4468(11)	3811(4)	7922(7)	58(2)	C(64)	-11358(16)	2838(4)	9559(11)	94(4)
C(30)	-5395(12)	3379(4)	8009(8)	62(2)	C(65)	-2822(11)	3677(4)	12403(9)	65(2)
C(31)	-5760(14)	3260(5)	9146(9)	77(3)	C(66)	-1986(14)	3434(4)	13343(10)	75(3)
C(32)	-6698(16)	2818(5)	9182(11)	86(4)	C(67)	-1224(17)	3011(5)	13153(11)	90(4)
C(33)	-4813(13)	6208(4)	330(10)	75(3)	C(68)	-583(19)	2770(5)	14147(11)	101(4)
C(34A)	-5874(24)	6489(7)	-276(21)	68(6)	C(69)	-3178(11)	6083(3)	4682(7)	55(2)
C(34B)	-5488(25)	6419(7)	-703(14)	67(8)	C(70)	-2252(11)	6528(3)	4589(8)	59(2)
C(35A)	-6339(29)	6908(7)	-442(17)	71(6)	C(71)	-1964(13)	6642(4)	3432(8)	68(3)
C(35B)	-5001(27)	6814(8)	-1085(21)	86(7)	C(72)	-1063(16)	7082(4)	3332(11)	81(3)
C(36A)	-6886(64)	7155(19)	-1483(25)	170(26)					

Bindungslängen [Å] von Cu(1R4)₂:

Cu(1)-O(2)	1.885(5)	C(28)-H(28)	0.96	C(42)-H(42)	0.93
Cu(1)-O(1)	1.920(5)	C(28)-H(28)	0.96	C(43)-H(43)	0.93
Cu(1)-N(2)	1.963(5)	C(28)-H(28)	0.96	C(44)-C(45)	1.430(12)
Cu(1)-N(1)	1.975(6)	C(29)-C(30)	1.497(14)	C(44)-H(44)	0.93
N(1)-C(1)	1.288(10)	C(29)-H(29A)	0.97	C(45)-C(50)	1.408(11)
N(1)-C(15)	1.435(10)	C(29)-H(29B)	0.97	C(45)-C(46)	1.422(10)
N(2)-C(8)	1.300(10)	C(30)-C(31)	1.515(14)	C(46)-C(47)	1.399(13)
N(2)-C(21)	1.435(10)	C(30)-H(30A)	0.97	C(47)-C(48)	1.375(12)
O(1)-C(3)	1.292(9)	C(30)-H(30B)	0.97	C(47)-H(47)	0.93
O(2)-C(10)	1.312(9)	C(31)-C(32)	1.52(2)	C(48)-C(49)	1.399(13)
O(3)-C(5)	1.377(11)	C(31)-H(31A)	0.97	C(49)-C(50)	1.366(14)
O(3)-C(27)	1.396(14)	C(31)-H(31B)	0.97	C(49)-H(49)	0.93
O(4)-C(12)	1.345(11)	C(32)-H(32A)	0.96	C(50)-H(50)	0.93
O(4)-C(28)	1.423(12)	C(32)-H(32B)	0.96	C(51)-C(56)	1.375(12)
O(5)-C(18)	1.368(10)	C(32)-H(32C)	0.96	C(51)-C(52)	1.394(9)
O(5)-C(29)	1.405(10)	C(33)-C(34A)	1.43(2)	C(52)-C(53)	1.376(12)
O(6)-C(24)	1.376(10)	C(33)-C(34B)	1.51(2)	C(52)-H(52)	0.93
O(6)-C(33)	1.410(14)	C(33)-H(33A)	0.97	C(53)-C(54)	1.376(12)
C(1)-C(2)	1.432(11)	C(33)-H(33B)	0.97	C(53)-H(53)	0.93
C(1)-H(1)	0.93	C(34A)-C(35A)	1.28(2)	C(54)-C(55)	1.384(12)
C(2)-C(3)	1.427(10)	C(34A)-H(34A)	0.97	C(55)-C(56)	1.389(12)
C(2)-C(7)	1.436(11)	C(34A)-H(34B)	0.97	C(55)-H(55)	0.93
C(3)-C(4)	1.423(12)	C(34B)-C(35B)	1.31(2)	C(56)-H(56)	0.93
C(4)-C(5)	1.362(12)	C(34B)-H(34C)	0.97	C(57)-C(62)	1.374(10)
C(4)-H(4)	0.93	C(34B)-H(34D)	0.97	C(57)-C(58)	1.401(11)
C(5)-C(6)	1.404(12)	C(35A)-C(36A)	1.53(3)	C(58)-C(59)	1.382(12)
C(6)-C(7)	1.339(13)	C(35A)-H(35A)	0.97	C(58)-H(58)	0.93
C(6)-H(6)	0.93	C(35A)-H(35B)	0.97	C(59)-C(60)	1.394(11)
C(7)-H(7)	0.93	C(35B)-C(36B)	1.52(3)	C(59)-H(59)	0.93
C(8)-C(9)	1.438(11)	C(35B)-H(35C)	0.97	C(60)-C(61)	1.382(13)
C(8)-H(8)	0.93	C(35B)-H(35D)	0.97	C(61)-C(62)	1.389(12)
C(9)-C(14)	1.397(11)	C(36A)-H(36A)	0.96	C(61)-H(61)	0.93
C(9)-C(10)	1.434(10)	C(36A)-H(36B)	0.96	C(62)-H(62)	0.93
C(10)-C(11)	1.396(12)	C(36A)-H(36C)	0.96	C(63)-H(63)	0.96
C(11)-C(12)	1.388(12)	C(36B)-H(36D)	0.96	C(63)-H(63)	0.96
C(11)-H(11)	0.93	C(36B)-H(36E)	0.96	C(63)-H(63)	0.96
C(12)-C(13)	1.400(12)	C(36B)-H(36F)	0.96	C(64)-H(64)	0.96
C(13)-C(14)	1.370(12)	Cu(2)-O(8)	1.885(5)	C(64)-H(64)	0.96
C(13)-H(13)	0.93	Cu(2)-O(7)	1.920(6)	C(64)-H(64)	0.96
C(14)-H(14)	0.93	Cu(2)-N(4)	1.967(6)	C(65)-C(66)	1.52(2)
C(15)-C(16)	1.366(10)	Cu(2)-N(3)	1.976(6)	C(65)-H(65)	0.97
C(15)-C(20)	1.391(11)	N(3)-C(37)	1.295(10)	C(65)-H(65)	0.97
C(16)-C(17)	1.424(12)	N(3)-C(51)	1.440(10)	C(66)-C(67)	1.42(2)
C(16)-H(16)	0.93	N(4)-C(44)	1.292(10)	C(66)-H(66A)	0.97
C(17)-C(18)	1.389(13)	N(4)-C(57)	1.432(10)	C(66)-H(66B)	0.97
C(17)-H(17)	0.93	O(7)-C(39)	1.298(10)	C(67)-C(68)	1.50(2)
C(18)-C(19)	1.362(11)	O(8)-C(46)	1.311(9)	C(67)-H(67A)	0.97
C(19)-C(20)	1.372(12)	O(9)-C(41)	1.359(12)	C(67)-H(67B)	0.97
C(19)-H(19)	0.93	O(9)-C(63)	1.434(14)	C(68)-H(68)	0.96
C(20)-H(20)	0.93	O(10)-C(48)	1.375(12)	C(68)-H(68)	0.96
C(21)-C(22)	1.376(12)	O(10)-C(64)	1.417(14)	C(68)-H(68)	0.96
C(21)-C(26)	1.396(9)	O(11)-C(54)	1.357(11)	C(69)-C(70)	1.529(13)
C(22)-C(23)	1.374(12)	O(11)-C(65)	1.409(13)	C(69)-H(69A)	0.97
C(22)-H(22)	0.93	O(12)-C(60)	1.371(11)	C(69)-H(69B)	0.97
C(23)-C(24)	1.377(11)	O(12)-C(69)	1.416(10)	C(70)-C(71)	1.517(13)
C(23)-H(23)	0.93	C(37)-C(38)	1.420(12)	C(70)-H(70A)	0.97
C(24)-C(25)	1.392(13)	C(37)-H(37)	0.93	C(70)-H(70B)	0.97
C(25)-C(26)	1.350(12)	C(38)-C(43)	1.419(11)	C(71)-C(72)	1.50(2)
C(25)-H(25)	0.93	C(38)-C(39)	1.426(11)	C(71)-H(71A)	0.97
C(26)-H(26)	0.93	C(39)-C(40)	1.422(12)	C(71)-H(71B)	0.97
C(27)-H(27)	0.96	C(40)-C(41)	1.370(12)	C(72)-H(72A)	0.96
C(27)-H(27)	0.96	C(40)-H(40)	0.93	C(72)-H(72B)	0.96
C(27)-H(27)	0.96	C(41)-C(42)	1.393(13)	C(72)-H(72C)	0.96
		C(42)-C(43)	1.350(13)		

Bindungswinkel [°] von Cu(1R4)₂:

O(2)-Cu(1)-O(1)	139.5(3)	O(5)-C(29)-H(29B)	110.1(5)	O(8)-C(46)-C(45)	123.9(8)
O(2)-Cu(1)-N(2)	95.6(2)	C(30)-C(29)-H(29B)	110.1(5)	C(47)-C(46)-C(45)	118.2(7)
O(1)-Cu(1)-N(2)	96.0(2)	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.4	C(48)-C(47)-C(46)	121.0(8)
O(2)-Cu(1)-N(1)	97.6(2)	C(29)-C(30)-C(31)	114.2(9)	C(48)-C(47)-H(47)	119.5(6)
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.5(2)	C(29)-C(30)-H(30A)	108.7(5)	C(46)-C(47)-H(47)	119.5(5)
N(2)-Cu(1)-N(1)	148.2(3)	C(31)-C(30)-H(30A)	108.8(6)	O(10)-C(48)-C(47)	124.9(9)
C(1)-N(1)-C(15)	120.0(7)	C(29)-C(30)-H(30B)	108.7(5)	O(10)-C(48)-C(49)	113.7(8)
C(1)-N(1)-Cu(1)	122.5(5)	C(31)-C(30)-H(30B)	108.6(6)	C(47)-C(48)-C(49)	121.3(9)
C(15)-N(1)-Cu(1)	117.5(5)	H(30A)-C(30)-H(30B)	107.6	C(50)-C(49)-C(48)	118.2(8)
C(8)-N(2)-C(21)	120.5(6)	C(30)-C(31)-C(32)	111.7(11)	C(50)-C(49)-H(49)	120.9(5)
C(8)-N(2)-Cu(1)	120.6(5)	C(30)-C(31)-H(31A)	109.3(7)	C(48)-C(49)-H(49)	120.9(5)
C(21)-N(2)-Cu(1)	118.7(5)	C(32)-C(31)-H(31A)	109.3(7)	C(49)-C(50)-C(45)	122.3(8)
C(3)-O(1)-Cu(1)	124.6(5)	C(30)-C(31)-H(31B)	109.2(6)	C(49)-C(50)-H(50)	118.8(5)
C(10)-O(2)-Cu(1)	125.4(5)	C(32)-C(31)-H(31B)	109.2(7)	C(45)-C(50)-H(50)	118.8(5)
C(5)-O(3)-C(27)	118.1(8)	H(31A)-C(31)-H(31B)	107.9	C(56)-C(51)-C(52)	117.8(8)
C(12)-O(4)-C(28)	117.7(8)	C(31)-C(32)-H(32A)	109.4(7)	C(56)-C(51)-N(3)	117.9(6)
C(18)-O(5)-C(29)	120.4(7)	C(31)-C(32)-H(32B)	109.5(7)	C(52)-C(51)-N(3)	124.2(7)
C(24)-O(6)-C(33)	117.4(8)	H(32A)-C(32)-H(32B)	109.5	C(53)-C(52)-C(51)	120.6(8)
N(1)-C(1)-C(2)	125.6(7)	C(31)-C(32)-H(32C)	109.4(8)	C(53)-C(52)-H(52)	119.7(4)
N(1)-C(1)-H(1)	117.2(4)	H(32A)-C(32)-H(32C)	109.5	C(51)-C(52)-H(52)	119.7(5)
C(2)-C(1)-H(1)	117.2(4)	H(32B)-C(32)-H(32C)	109.5	C(52)-C(53)-C(54)	120.3(7)
C(3)-C(2)-C(1)	123.1(7)	O(6)-C(33)-C(34A)	120.8(14)	C(52)-C(53)-H(53)	119.9(4)
C(3)-C(2)-C(7)	118.3(7)	O(6)-C(33)-C(34B)	96.0(11)	C(54)-C(53)-H(53)	119.8(5)
C(1)-C(2)-C(7)	118.4(7)	O(6)-C(33)-H(33A)	107.1(6)	O(11)-C(54)-C(53)	115.4(7)
O(1)-C(3)-C(4)	118.6(7)	C(34A)-C(33)-H(33A)	107.1(10)	O(11)-C(54)-C(55)	124.0(8)
O(1)-C(3)-C(2)	123.7(7)	O(6)-C(33)-H(33B)	107.2(6)	C(53)-C(54)-C(55)	120.6(8)
C(4)-C(3)-C(2)	117.7(7)	C(34A)-C(33)-H(33B)	107.1(12)	C(54)-C(55)-C(56)	118.0(8)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(8)	H(33A)-C(33)-H(33B)	106.8	C(54)-C(55)-H(55)	121.0(5)
C(5)-C(4)-H(4)	119.5(5)	C(35A)-C(34A)-C(33)	144(2)	C(56)-C(55)-H(55)	121.0(5)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5(5)	C(35A)-C(34A)-H(34A)	101(2)	C(51)-C(56)-C(55)	122.6(8)
C(4)-C(5)-O(3)	123.2(8)	C(33)-C(34A)-H(34A)	100.7(12)	C(51)-C(56)-H(56)	118.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.5(8)	C(35A)-C(34A)-H(34B)	101(2)	C(55)-C(56)-H(56)	118.7(5)
O(3)-C(5)-C(6)	115.3(8)	C(33)-C(34A)-H(34B)	100.9(11)	C(62)-C(57)-C(58)	118.8(7)
C(7)-C(6)-C(5)	119.2(8)	H(34A)-C(34A)-H(34B)	104.4	C(62)-C(57)-N(4)	124.8(7)
C(7)-C(6)-H(6)	120.4(5)	C(35B)-C(34B)-C(33)	122(2)	C(58)-C(57)-N(4)	116.3(6)
C(5)-C(6)-H(6)	120.4(5)	C(35B)-C(34B)-H(34C)	107(2)	C(59)-C(58)-C(57)	120.6(7)
C(6)-C(7)-C(2)	122.2(8)	C(33)-C(34B)-H(34C)	106.9(8)	C(59)-C(58)-H(58)	119.7(5)
C(6)-C(7)-H(7)	118.9(5)	C(35B)-C(34B)-H(34D)	107(2)	C(57)-C(58)-H(58)	119.7(4)
C(2)-C(7)-H(7)	118.9(5)	C(33)-C(34B)-H(34D)	107.0(10)	C(58)-C(59)-C(60)	120.0(8)
N(2)-C(8)-C(9)	126.9(6)	H(34C)-C(34B)-H(34D)	106.7	C(58)-C(59)-H(59)	120.0(5)
N(2)-C(8)-H(8)	116.6(4)	C(34A)-C(35A)-C(36A)	131(3)	C(60)-C(59)-H(59)	120.0(5)
C(9)-C(8)-H(8)	116.6(4)	C(34A)-C(35A)-H(35A)	105(2)	O(12)-C(60)-C(61)	126.1(7)
C(14)-C(9)-C(10)	118.9(7)	C(36A)-C(35A)-H(35A)	104(3)	O(12)-C(60)-C(59)	114.5(8)
C(14)-C(9)-C(8)	116.9(7)	C(34A)-C(35A)-H(35B)	105(2)	C(61)-C(60)-C(59)	119.4(8)
C(10)-C(9)-C(8)	124.1(6)	C(36A)-C(35A)-H(35B)	105(2)	C(60)-C(61)-C(62)	120.3(7)
O(2)-C(10)-C(11)	119.0(7)	H(35A)-C(35A)-H(35B)	105.8	C(60)-C(61)-H(61)	119.9(5)
O(2)-C(10)-C(9)	122.7(7)	C(34B)-C(35B)-C(36B)	115(3)	C(62)-C(61)-H(61)	119.9(5)
C(11)-C(10)-C(9)	118.2(7)	C(34B)-C(35B)-H(35C)	109(2)	C(57)-C(62)-C(61)	120.9(7)
C(12)-C(11)-C(10)	121.1(8)	C(36B)-C(35B)-H(35C)	109(2)	C(57)-C(62)-H(62)	119.5(5)
C(12)-C(11)-H(11)	119.4(5)	C(34B)-C(35B)-H(35D)	108(2)	C(61)-C(62)-H(62)	119.6(5)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4(5)	C(36B)-C(35B)-H(35D)	109(2)	O(9)-C(63)-H(63)	109.5(5)
O(4)-C(12)-C(11)	124.7(8)	H(35C)-C(35B)-H(35D)	107.4	O(9)-C(63)-H(63)	109.4(7)
O(4)-C(12)-C(13)	114.8(8)	C(35A)-C(36A)-H(36A)	110(2)	H(63)-C(63)-H(63)	109.5
C(11)-C(12)-C(13)	120.5(8)	C(35A)-C(36A)-H(36B)	108(3)	O(9)-C(63)-H(63)	109.5(7)
C(14)-C(13)-C(12)	119.1(8)	H(36A)-C(36A)-H(36B)	109.47(7)	H(63)-C(63)-H(63)	109.5
C(14)-C(13)-H(13)	120.5(5)	C(35A)-C(36A)-H(36C)	110(2)	H(63)-C(63)-H(63)	109.5
C(12)-C(13)-H(13)	120.5(5)	H(36A)-C(36A)-H(36C)	109.5	O(10)-C(64)-H(64)	109.4(6)
C(13)-C(14)-C(9)	122.1(8)	H(36B)-C(36A)-H(36C)	109.47(6)	O(10)-C(64)-H(64)	109.5(7)
C(13)-C(14)-H(14)	118.9(5)	C(35B)-C(36B)-H(36D)	108(2)	H(64)-C(64)-H(64)	109.5
C(9)-C(14)-H(14)	118.9(5)	C(35B)-C(36B)-H(36E)	110(2)	O(10)-C(64)-H(64)	109.5(7)
C(16)-C(15)-C(20)	118.1(7)	H(36D)-C(36B)-H(36E)	109.47(5)	H(64)-C(64)-H(64)	109.5
C(16)-C(15)-N(1)	124.9(7)	C(35B)-C(36B)-H(36F)	110(2)	H(64)-C(64)-H(64)	109.5
C(20)-C(15)-N(1)	117.0(6)	H(36D)-C(36B)-H(36F)	109.5	O(11)-C(65)-C(66)	107.7(9)
C(15)-C(16)-C(17)	120.6(8)	H(36E)-C(36B)-H(36F)	109.5	O(11)-C(65)-H(65)	110.2(5)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7(5)	O(8)-Cu(2)-O(7)	139.1(3)	C(66)-C(65)-H(65)	110.1(7)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7(5)	O(8)-Cu(2)-N(4)	94.8(2)	O(11)-C(65)-H(65)	110.2(5)
C(18)-C(17)-C(16)	119.2(8)	O(7)-Cu(2)-N(4)	96.0(2)	C(66)-C(65)-H(65)	110.2(6)
C(18)-C(17)-H(17)	120.4(5)	O(8)-Cu(2)-N(3)	97.2(2)	H(65)-C(65)-H(65)	108.5
C(16)-C(17)-H(17)	120.4(5)	O(7)-Cu(2)-N(3)	93.7(2)	C(67)-C(66)-C(65)	118.8(11)
C(19)-C(18)-O(5)	115.8(8)	N(4)-Cu(2)-N(3)	148.5(3)	C(67)-C(66)-H(66A)	107.7(8)
C(19)-C(18)-C(17)	119.6(8)	C(37)-N(3)-C(51)	120.3(6)	C(65)-C(66)-H(66A)	107.7(6)
O(5)-C(18)-C(17)	124.6(8)	C(37)-N(3)-Cu(2)	121.9(5)	C(67)-C(66)-H(66B)	107.5(8)

C(18)-C(19)-C(20)	120.5(8)	C(51)-N(3)-Cu(2)	117.7(5)	C(65)-C(66)-H(66B)	107.6(7)
C(18)-C(19)-H(19)	119.7(5)	C(44)-N(4)-C(57)	121.5(6)	H(66A)-C(66)-H(66B)	107.1
C(20)-C(19)-H(19)	119.7(5)	C(44)-N(4)-Cu(2)	120.1(5)	C(66)-C(67)-C(68)	114.8(12)
C(19)-C(20)-C(15)	121.8(7)	C(57)-N(4)-Cu(2)	118.3(5)	C(66)-C(67)-H(67A)	108.5(8)
C(19)-C(20)-H(20)	119.1(5)	C(39)-O(7)-Cu(2)	125.5(5)	C(68)-C(67)-H(67A)	108.5(9)
C(15)-C(20)-H(20)	119.1(4)	C(46)-O(8)-Cu(2)	123.5(5)	C(66)-C(67)-H(67B)	108.6(8)
C(22)-C(21)-C(26)	118.1(8)	C(41)-O(9)-C(63)	116.8(8)	C(68)-C(67)-H(67B)	108.6(8)
C(22)-C(21)-N(2)	117.1(6)	C(48)-O(10)-C(64)	117.1(8)	H(67A)-C(67)-H(67B)	107.6
C(26)-C(21)-N(2)	124.8(7)	C(54)-O(11)-C(65)	120.8(8)	C(67)-C(68)-H(68)	109.6(8)
C(23)-C(22)-C(21)	121.3(7)	C(60)-O(12)-C(69)	118.4(7)	C(67)-C(68)-H(68)	109.3(9)
C(23)-C(22)-H(22)	119.3(5)	N(3)-C(37)-C(38)	126.8(7)	H(68)-C(68)-H(68)	109.5
C(21)-C(22)-H(22)	119.3(4)	N(3)-C(37)-H(37)	116.6(4)	C(67)-C(68)-H(68)	109.5(8)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(8)	C(38)-C(37)-H(37)	116.6(4)	H(68)-C(68)-H(68)	109.5
C(22)-C(23)-H(23)	119.8(5)	C(43)-C(38)-C(37)	118.0(7)	H(68)-C(68)-H(68)	109.5
C(24)-C(23)-H(23)	119.8(5)	C(43)-C(38)-C(39)	117.9(8)	O(12)-C(69)-C(70)	106.5(7)
O(6)-C(24)-C(23)	125.8(8)	C(37)-C(38)-C(39)	124.0(7)	O(12)-C(69)-H(69A)	110.5(5)
O(6)-C(24)-C(25)	115.9(8)	O(7)-C(39)-C(40)	118.4(7)	C(70)-C(69)-H(69A)	110.4(5)
C(23)-C(24)-C(25)	118.3(8)	O(7)-C(39)-C(38)	123.7(8)	O(12)-C(69)-H(69B)	110.4(5)
C(26)-C(25)-C(24)	121.4(7)	C(40)-C(39)-C(38)	117.9(7)	C(70)-C(69)-H(69B)	110.4(5)
C(26)-C(25)-H(25)	119.3(5)	C(41)-C(40)-C(39)	121.3(8)	H(69A)-C(69)-H(69B)	108.6
C(24)-C(25)-H(25)	119.3(5)	C(41)-C(40)-H(40)	119.3(6)	C(71)-C(70)-C(69)	112.3(8)
C(25)-C(26)-C(21)	120.6(8)	C(39)-C(40)-H(40)	119.3(5)	C(71)-C(70)-H(70A)	109.2(6)
C(25)-C(26)-H(26)	119.7(5)	O(9)-C(41)-C(40)	124.7(9)	C(69)-C(70)-H(70A)	109.2(5)
C(21)-C(26)-H(26)	119.7(5)	O(9)-C(41)-C(42)	114.6(8)	C(71)-C(70)-H(70B)	109.1(6)
O(3)-C(27)-H(27)	109.5(5)	C(40)-C(41)-C(42)	120.6(9)	C(69)-C(70)-H(70B)	109.1(5)
O(3)-C(27)-H(27)	109.5(7)	C(43)-C(42)-C(41)	119.4(8)	H(70A)-C(70)-H(70B)	107.9
H(27)-C(27)-H(27)	109.5	C(43)-C(42)-H(42)	120.3(5)	C(72)-C(71)-C(70)	112.6(9)
O(3)-C(27)-H(27)	109.4(7)	C(41)-C(42)-H(42)	120.3(5)	C(72)-C(71)-H(71A)	109.1(7)
H(27)-C(27)-H(27)	109.5	C(42)-C(43)-C(38)	122.8(8)	C(70)-C(71)-H(71A)	109.1(6)
H(27)-C(27)-H(27)	109.5	C(42)-C(43)-H(43)	118.6(5)	C(72)-C(71)-H(71B)	109.1(7)
O(4)-C(28)-H(28)	109.5(5)	C(38)-C(43)-H(43)	118.6(5)	C(70)-C(71)-H(71B)	109.1(6)
O(4)-C(28)-H(28)	109.5(6)	N(4)-C(44)-C(45)	127.2(7)	H(71A)-C(71)-H(71B)	107.8
H(28)-C(28)-H(28)	109.5	N(4)-C(44)-H(44)	116.4(4)	C(71)-C(72)-H(72A)	109.5(7)
O(4)-C(28)-H(28)	109.5(6)	C(45)-C(44)-H(44)	116.4(4)	C(71)-C(72)-H(72B)	109.5(7)
H(28)-C(28)-H(28)	109.5	C(50)-C(45)-C(46)	118.7(8)	H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5
H(28)-C(28)-H(28)	109.5	C(50)-C(45)-C(44)	118.2(7)	C(71)-C(72)-H(72C)	109.5(7)
O(5)-C(29)-C(30)	108.0(8)	C(46)-C(45)-C(44)	123.1(7)	H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5
O(5)-C(29)-H(29A)	110.1(5)	O(8)-C(46)-C(47)	117.9(7)	H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5
C(30)-C(29)-H(29A)	110.1(5)				

Anisotrope Verschiebungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von Cu(1R4)₂ der Form:

$$-2 \pi^2 [\text{h}^2 \text{a}^* \text{U}_{11} + \dots + 2 \text{h k a}^* \text{b}^* \text{U}_{12}]$$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cu(1)	51(1)	39(1)	17(1)	-4(1)	7(1)	1(1)
N(1)	45(3)	40(3)	31(3)	1(2)	3(3)	2(3)
N(2)	41(3)	40(3)	22(3)	-3(2)	2(2)	-1(3)
O(1)	69(4)	42(3)	24(3)	-6(2)	16(2)	-11(3)
O(2)	67(4)	47(3)	19(3)	-2(2)	8(2)	12(3)
O(3)	124(7)	59(5)	55(5)	-1(3)	13(4)	-40(4)
O(4)	82(5)	59(4)	50(4)	1(3)	13(3)	26(4)
O(5)	64(4)	80(5)	43(3)	5(3)	14(3)	-17(3)
O(6)	61(4)	88(5)	50(4)	10(3)	-19(3)	8(4)
C(1)	49(4)	43(4)	24(3)	-7(3)	5(3)	10(3)
C(2)	55(5)	43(4)	24(3)	-7(3)	3(3)	0(4)
C(3)	42(4)	43(4)	30(4)	-1(3)	5(3)	0(3)
C(4)	68(6)	44(5)	36(5)	0(3)	13(4)	-7(4)
C(5)	53(5)	49(5)	44(5)	-5(4)	5(4)	-8(4)
C(6)	87(7)	53(5)	39(5)	-10(4)	4(4)	-20(5)
C(7)	70(6)	63(5)	28(4)	-18(4)	6(4)	-3(4)
C(8)	42(4)	51(4)	21(3)	-7(3)	5(3)	-4(3)
C(9)	46(4)	43(4)	24(3)	-2(3)	10(3)	0(3)
C(10)	43(4)	39(4)	32(4)	-4(3)	13(3)	-3(3)
C(11)	67(6)	47(5)	26(4)	1(3)	9(4)	2(4)
C(12)	54(5)	47(4)	48(5)	3(4)	14(4)	6(4)
C(13)	61(5)	52(5)	47(5)	-12(4)	17(4)	6(4)
C(14)	58(5)	51(5)	34(4)	-9(3)	10(3)	3(4)
C(15)	37(4)	48(5)	24(3)	-2(3)	8(3)	7(3)
C(16)	36(4)	57(6)	33(4)	1(3)	4(3)	4(3)

C(17)	60(5)	59(5)	31(4)	2(4)	12(3)	4(4)
C(18)	46(4)	51(5)	42(4)	4(4)	7(4)	0(4)
C(19)	53(5)	70(6)	28(4)	-5(4)	2(3)	-4(4)
C(20)	56(5)	54(5)	28(4)	1(3)	7(3)	-2(4)
C(21)	37(3)	45(4)	26(3)	-1(4)	3(2)	-9(4)
C(22)	54(5)	54(5)	27(4)	-7(3)	5(3)	3(4)
C(23)	56(5)	57(5)	38(4)	-1(4)	7(4)	9(4)
C(24)	49(5)	57(5)	38(4)	6(4)	-5(3)	0(4)
C(25)	52(5)	75(6)	24(4)	2(4)	-4(3)	-2(4)
C(26)	50(4)	55(4)	28(3)	-2(4)	6(3)	-1(5)
C(27)	115(10)	76(8)	79(9)	18(6)	11(7)	-38(7)
C(28)	89(8)	76(7)	66(7)	19(5)	-3(6)	26(6)
C(29)	63(5)	79(6)	34(4)	8(4)	14(4)	1(5)
C(30)	72(6)	65(6)	51(6)	6(4)	16(4)	3(5)
C(31)	75(7)	103(9)	57(7)	7(6)	22(5)	-2(7)
C(32)	96(9)	82(8)	84(10)	20(7)	26(7)	-8(7)
C(33)	69(6)	65(6)	89(9)	6(6)	-14(6)	6(5)
C(34A)	52(12)	89(16)	63(16)	-14(12)	5(11)	13(10)
C(34B)	69(14)	104(18)	28(10)	-28(11)	7(9)	47(13)
C(35A)	99(17)	59(12)	54(12)	-6(9)	13(11)	24(11)
C(35B)	93(17)	80(15)	86(18)	27(14)	8(13)	0(13)
C(36A)	280(61)	152(33)	83(25)	19(21)	57(28)	150(42)
C(36B)	183(40)	106(31)	66(20)	24(20)	-25(22)	35(26)
Cu(2)	55(1)	44(1)	19(1)	-6(1)	7(1)	2(1)
N(3)	45(3)	46(3)	24(3)	-3(3)	11(2)	-5(3)
N(4)	46(3)	46(3)	22(3)	-6(2)	5(2)	7(3)
O(7)	76(4)	51(3)	28(3)	-4(2)	10(2)	12(3)
O(8)	68(4)	52(3)	17(2)	-6(2)	10(2)	-10(3)
O(9)	125(7)	63(5)	53(5)	-2(3)	16(4)	38(5)
O(10)	107(6)	65(5)	66(5)	-15(4)	20(4)	-35(4)
O(11)	61(4)	75(5)	49(4)	1(3)	-9(3)	8(3)
O(12)	72(4)	79(4)	39(3)	1(3)	14(3)	-16(3)
C(37)	54(5)	50(4)	20(3)	-9(3)	8(3)	-6(4)
C(38)	53(4)	49(4)	24(4)	-7(3)	12(3)	-3(4)
C(39)	57(5)	40(4)	30(4)	1(3)	9(3)	-1(4)
C(40)	64(5)	50(5)	27(4)	-2(3)	11(4)	9(4)
C(41)	79(6)	47(5)	44(5)	0(4)	21(4)	10(4)
C(42)	80(7)	53(5)	55(6)	-18(4)	22(5)	11(5)
C(43)	63(5)	58(5)	32(4)	-15(4)	8(4)	5(4)
C(44)	53(5)	50(4)	20(3)	-4(3)	7(3)	9(4)
C(45)	44(4)	45(4)	23(3)	-7(3)	4(3)	8(3)
C(46)	52(5)	42(4)	30(4)	-10(3)	3(3)	11(3)
C(47)	62(5)	61(5)	25(4)	-7(3)	-1(4)	-1(4)
C(48)	69(6)	49(5)	48(5)	-9(4)	11(4)	-9(4)
C(49)	84(7)	66(6)	43(5)	-21(4)	3(4)	-9(5)
C(50)	70(6)	50(5)	37(4)	-10(4)	6(4)	0(4)
C(51)	44(3)	52(4)	20(3)	-2(4)	10(3)	-7(4)
C(52)	43(4)	58(4)	24(3)	-8(4)	8(2)	-2(5)
C(53)	54(5)	63(5)	21(4)	-4(3)	1(3)	-13(4)
C(54)	48(5)	59(5)	37(4)	-3(4)	2(3)	-8(4)
C(55)	54(5)	64(5)	36(4)	-9(4)	2(4)	5(4)
C(56)	61(5)	60(5)	27(4)	-11(4)	4(3)	3(4)
C(57)	43(4)	48(5)	25(3)	1(3)	6(3)	5(3)
C(58)	50(4)	60(5)	20(3)	-7(3)	4(3)	-3(4)
C(59)	54(5)	63(5)	36(4)	-2(4)	2(4)	-4(4)
C(60)	58(5)	57(5)	33(4)	4(3)	8(4)	-1(4)
C(61)	51(5)	69(6)	28(4)	2(4)	11(3)	6(4)
C(62)	61(5)	49(5)	22(3)	-10(3)	8(3)	4(3)
C(63)	136(12)	86(9)	62(7)	18(6)	35(7)	55(8)
C(64)	125(11)	72(8)	89(9)	-6(6)	37(8)	-39(8)
C(65)	58(6)	64(6)	72(7)	0(5)	-3(5)	0(5)
C(66)	73(7)	63(6)	85(9)	-6(6)	-10(6)	2(5)
C(67)	110(11)	89(9)	71(8)	-19(7)	4(7)	-5(7)
C(68)	145(13)	77(8)	79(9)	9(7)	-5(8)	15(8)
C(69)	67(5)	66(6)	34(4)	0(4)	19(4)	-4(4)
C(70)	67(6)	59(5)	51(5)	3(4)	17(4)	2(4)
C(71)	78(7)	79(7)	47(6)	10(5)	9(5)	-24(6)
C(72)	98(9)	76(8)	72(8)	12(6)	25(7)	-14(7)

ANHANG B

```

Programm Nickel(II)dimer mit Nullfeldaufspaltung
C      S=2/2-2/2-DIMER; x1=J; x2=D; x3=g_par; x4=g_per;
C      x5=Xpara; x6=TIP; x7=Theta (Cluster)
C      Eingabe File : T und delta m (in mg)
C      T-Fehlerwichtung
C      TIP pro Atom
C      IREAD=5
C      IWRITE=6
C      IPUNCH=7
C      CALL MINTIO(IREAD,IWRITE,IPUNCH)
C      CALL MINUIT
2      STOP
      END

      :
      :

      IF (IFLAG.EQ.1) THEN
      READ(5,*) n
      DO 10 i=1,n
      READ(5,*) T(i),chi(i),my(i)
10     CONTINUE
      ENDIF

1000  CONTINUE

      kb=0.69492635
      aa=0.
      DO 101 i=1,n
      aa=aa+chi(i)
      wa(i)=1
101   CONTINUE
      aa=aa/n

      DO 100 i=1,n

      IF (ABS(x(2)).GT.(0.09)) THEN
      root=sqrt(9.*x(1)**2+x(2)**2+2.*x(1)*x(2))
      f1=0.37507

      f21=2.*exp(-(-2.*x(1)-x(2)/3.)/(kb*T(i)))+2.*exp(-(-6.*x(1)-
1 x(2)/3.)/(kb*T(i)))+8.*exp(-(-6.*x(1)+2.*x(2)/3.)/(kb*T(i)))

      f22=-2.*kb*T(i)*(1.5*(1.-((3.*x(1)+x(2)/3.)/root)/(3.*x(1)+root)
1 *exp(-(-3.*x(1)-x(2)/3.+root)/(kb*T(i)))-1./x(2)*exp(-(-2.*x(1)
2 -x(2)/3.)/(kb*T(i)))+1./x(2)*exp(-(-2.*x(1)+2.*x(2)/3.)/(kb*T(i)))
3 +2./x(2)*exp(-(-6.*x(1)+2.*x(2)/3.)/(kb*T(i)))-(1.5*(1.+(3.*x(1)+
4 x(2)/3.)/root)/(3.*x(1)-root)+1.5*(1.-((3.*x(1)+x(2)/3.)/root)/
5 (3.*x(1)+root)+2./x(2)*exp(-(-6.*x(1)-x(2)/3.)/
6 (kb*T(i)))+1.5*(1.+(3.*x(1)+x(2)/3.)/root)/(3.*x(1)-root)*
7 exp(-(-3.*x(1)-x(2)/3.-root)/(kb*T(i))))

      f3=exp(-(-3.*x(1)-x(2)/3.+root)/(kb*T(i)))+exp(-(-3.*x(1)-x(2)/
1 3.-root)/(kb*T(i)))+2.*exp(-(-2.*x(1)-x(2)/3.)/(kb*T(i)))
2 +exp(-(-2.*x(1)+2.*x(2)/3.)/(kb*T(i)))+2.*exp(-(-6.*x(1)-x(2)/3.)
3 /(kb*T(i)))+2.*exp(-(-6.*x(1)+2.*x(2)/3.)/(kb*T(i)))

      f2=(f21*(x(3)**2)/3.+f22*2.*(x(4)**2)/3.)
      ENDIF

      IF (ABS(x(2)).LE.(0.09)) THEN
      f2=((x(3)**2)/3.+2.*(x(4)**2)/3.)*(6.*exp(2.*x(1)/(kb*T(i)))+
1 30.*exp(6.*x(1)/(kb*T(i))))
      f3=1.+3.*exp(2.*x(1)/(kb*T(i)))+5.*exp(6.*x(1)/(kb*T(i)))
      ENDIF

      f4=f1/(T(i)-x(8))*4./3.

```

```

        chiber(i)=((1.-x(5))*f1/(T(i)-x(7))*f2/f3+x(5)*f4)*1E6+2.*x(6)
        myber(i)=2.828*sqrt(chiber(i)*T(i)*0.000001)
100    CONTINUE

        F=0.

        DO 269 i=1,n
269    F=F+(abs(chi(i)-chiber(i))*T(i)*wa(i))
        F=F/aa
        :
        :
        INQUIRE(UNIT=5,NAME=iname)
        WRITE(6,252) iname
        WRITE(6,14)
        WRITE(6,18) x(1),x(2)
        WRITE(6,24) x(3),x(4)
        WRITE(6,26) x(6),x(5)
        WRITE(6,25) x(7),x(8)
        WRITE(6,17) F
        WRITE(6,19)
        WRITE(6,14)
        DO 30 i=1,n
30    WRITE(6,20) T(i),chi(i),chiber(i),my(i),myber(i)

        IF(gaga.eq.1)THEN
        PRINT*,'Experimentelle Werte: (*.exp)'
        READ(*,'(a)') xname
        OPEN(9,File=xname)
        WRITE(6,35) xname
        DO 998 i=1,n
        WRITE(9,57) T(i),chi(i),my(i)
998    CONTINUE
        CLOSE(9)
        PRINT*,'Berechnete Werte: (*.ber) '
        READ(*,'(a)') tname
        OPEN(9,File=tname)
        WRITE(6,31) tname
        DO 765 in=4,300
        WRITE(9,56) in,chix(in),myx(in)
765    CONTINUE
        CLOSE(9)
        ENDIF
        ENDIF

20    FORMAT(3X,F5.1,3X,F10.1,3X,F10.1,3X,F7.4,3X,F7.4)
19    FORMAT(5X,'T(K)  chiexp  chiber  myeff  myber')
18    FORMAT(7X,' J  =',F8.3,4X,' D  =',F8.3)
26    FORMAT(7X,' TIP  =',F8.3,4X,'xpara  =',F7.2,' %')
24    FORMAT(7X,' g_par =',F6.4,4X,'g_per  =',F6.4)
25    FORMAT(7X,'ThetaC =',F8.3,4X,'Thetal =',F8.3)
14    FORMAT(8X)
17    FORMAT(7X,' R  =',F8.3)
252   FORMAT(/,4X,'Name des Eingabedatenfiles: ',a)
31    FORMAT(5X,'Berechnete Werte in: ',a)
63    FORMAT(5X,F8.1,F8.4)
35    FORMAT(5X,'Experimentelle Werte in: ',a)
56    FORMAT(2X,I5,3X,F10.2,3X,F7.4)
57    FORMAT(2X,F5.1,3X,F10.2,3X,F7.4)
        RETURN

        END

```


ANHANG C: Magnetische Daten

Magnetische Daten von **Cu(M6R12)₂** (s. Seite 129):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	65434.29	1.5346	15.4	25555.36	1.7741	48.1	8653.33	1.8245	160.5	2856.05	1.9147
5.9	55074.82	1.6121	17.4	22770.37	1.7801	54.4	7752.16	1.8365	180.4	2589.52	1.9329
6.9	50347.69	1.6668	19.9	20067.86	1.7871	61.2	6872.10	1.8340	200.4	2374.28	1.9507
7.6	46626.32	1.6835	23.2	17343.22	1.7939	70.5	5921.65	1.8272	220.3	2200.28	1.9689
8.4	43307.27	1.7057	27.9	14617.57	1.8060	80.1	5248.78	1.8337	239.8	2058.47	1.9869
9.4	39284.17	1.7185	32.3	12726.71	1.8132	100.2	4286.26	1.8533	259.2	1929.73	2.0001
10.6	35562.81	1.7363	36.9	11230.12	1.8205	120.4	3651.62	1.8751	280.3	1811.05	2.0149
11.8	32243.76	1.7444	42.3	9946.75	1.8344	140.4	3197.01	1.8947	299.4	1718.52	2.0285
13.5	28522.39	1.7548									

Magnetische Daten von **CuPM6R8-Cl** (s. Seite 142):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
5.4	55955.57	1.5545	15.1	25782.62	1.7645	49.7	8511.46	1.8393	180.1	2334.54	1.8337
6.2	45992.81	1.5102	17.4	22580.30	1.7726	59.9	6661.23	1.7864	200.5	2085.47	1.8287
7.9	41723.05	1.6236	20.4	19292.59	1.7741	80.4	5017.37	1.7962	220.5	1907.56	1.8341
8.9	39588.17	1.6786	24.9	16033.34	1.7869	100.4	4049.56	1.8032	240.2	1758.12	1.8378
10.2	36030.04	1.7144	30.1	13649.40	1.8127	120.4	3394.86	1.8080	260.4	1651.38	1.8545
11.2	33183.53	1.7240	35.5	11656.84	1.8192	140.4	2939.42	1.8167	280.2	1530.40	1.8519
12.6	30337.03	1.7484	42.7	10027.22	1.8505	160.3	2633.42	1.8374	299.7	1416.54	1.8426

Magnetische Daten von **CuPM6R10-Cl** (s. Seite 142):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	60961.28	1.4812	12.2	28953.52	1.6808	56.0	7470.16	1.8291	180.8	2499.21	1.9010
5.0	57355.36	1.5144	13.4	26717.68	1.6921	62.8	6605.24	1.8214	190.7	2386.57	1.9078
5.7	51303.47	1.5293	14.5	24910.52	1.6996	71.2	5831.95	1.8223	200.7	2285.71	1.9154
6.5	47605.10	1.5731	16.8	22069.50	1.7220	81.2	5086.39	1.8174	210.6	2182.32	1.9172
7.0	44999.42	1.5872	18.8	19942.93	1.7316	91.1	4569.46	1.8246	220.0	2114.24	1.9287
7.4	42982.13	1.5949	20.7	18207.22	1.7361	101.2	4164.32	1.8359	230.4	2027.66	1.9329
7.8	41469.16	1.6084	22.6	16790.91	1.7421	110.9	3835.67	1.8444	240.3	1960.42	1.9410
8.5	39199.70	1.6324	25.1	15348.54	1.7553	121.0	3546.52	1.8526	250.3	1889.82	1.9450
8.9	37602.67	1.6360	28.5	13699.40	1.7671	131.0	3309.49	1.8621	260.2	1825.93	1.9493
9.4	35837.54	1.6414	31.5	12483.14	1.7734	141.0	3104.40	1.8710	270.0	1770.46	1.9553
10.2	33820.24	1.6610	35.1	11281.17	1.7795	150.9	2922.84	1.8781	279.5	1721.71	1.9618
10.9	31870.19	1.6668	39.8	9848.05	1.7705	160.9	2765.66	1.8865	289.3	1673.80	1.9679
11.5	30323.60	1.6700	44.6	9115.10	1.8031	171.3	2621.08	1.8950	299.0	1630.09	1.9743
			50.2	8203.11	1.8148				307.9	1606.55	1.9890

Magnetische Daten von **CuPM6R10-OAc** (s. Seite 142):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	67793.40	1.5620	12.7	30546.24	1.7614	71.2	6030.97	1.8532	190.8	2398.08	1.9129
5.1	61536.53	1.5843	14.4	27303.86	1.7733	81.2	5317.63	1.8583	200.6	2286.09	1.9151
6.0	54427.54	1.6161	16.7	24151.08	1.7960	91.1	4770.34	1.8643	210.5	2190.17	1.9202
6.6	51944.27	1.6558	19.7	20718.32	1.8067	101.1	4327.24	1.8705	220.3	2101.55	1.9242
7.1	48730.62	1.6634	25.2	16642.82	1.8314	111.1	3963.03	1.8765	230.4	2015.85	1.9273
7.6	46296.04	1.6775	30.6	13839.16	1.8403	121.1	3680.62	1.8880	240.4	3397.23	2.5557
8.0	44591.83	1.6891	35.3	12056.07	1.8449	131.0	3395.77	1.8862	250.4	1865.39	1.9328
8.5	42546.78	1.7007	40.0	10653.75	1.8461	140.9	3170.33	1.8901	260.2	1801.12	1.9360
9.0	40818.23	1.7141	44.8	9656.06	1.8600	150.9	2974.59	1.8947	270.1	1740.74	1.9391
9.5	38919.25	1.7196	51.5	8665.67	1.8892	160.9	2804.17	1.8996	279.9	1687.18	1.9434
10.2	31917.39	1.6136	56.3	7738.58	1.8667	170.9	2650.79	1.9034	289.6	1634.11	1.9454
10.8	34946.02	1.7374	62.8	6828.05	1.8519	180.8	2517.86	1.9081	297.4	1596.13	1.9484
11.5	33324.58	1.7507									

Magnetische Daten von **CuPM6R12-Cl** (s. Seite 143):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	54637.73	1.4023	13.4	23865.20	1.5992	71.3	5232.76	1.7274	190.8	2189.13	1.8277
5.0	52076.02	1.4431	14.6	22296.15	1.6135	81.2	4664.38	1.7404	200.7	2091.47	1.8322
5.9	45431.59	1.4641	16.8	19790.48	1.6307	91.2	4206.48	1.7516	210.6	2006.61	1.8384
6.6	42389.56	1.4958	18.9	17845.18	1.6424	101.2	3845.44	1.7642	220.5	1926.56	1.8432
7.2	39747.79	1.5129	20.7	16332.17	1.6443	111.2	3534.03	1.7728	230.5	1852.11	1.8478
7.7	37906.57	1.5279	25.2	13782.47	1.6666	121.1	3275.46	1.7811	240.5	1778.46	1.8495
8.1	36305.50	1.5336	28.6	12313.49	1.6782	131.1	3060.11	1.7912	250.4	1720.82	1.8564
8.6	34624.38	1.5432	35.3	10156.05	1.6933	141.0	2877.59	1.8014	260.2	1662.38	1.8599
9.0	33263.47	1.5473	40.0	9019.29	1.6986	151.0	2697.47	1.8049	270.1	1609.55	1.8646
9.6	31702.43	1.5601	45.2	8158.72	1.7174	160.9	2547.77	1.8107	279.8	1562.31	1.8698
10.3	29861.20	1.5684	51.5	7618.35	1.7714	170.9	2416.48	1.8174	289.4	1514.28	1.8721
11.0	28324.17	1.5785	56.5	6642.50	1.7325	180.8	2297.20	1.8225	298.9	1474.26	1.8773
12.3	25842.52	1.5944	63.8	5853.18	1.7282						

Magnetische Daten von **CuPM6R14-Cl** (s. Seite 143):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	51245.47	1.3429	12.4	25008.87	1.5748	55.9	6418.80	1.6940	170.0	2173.80	1.7191
4.8	47839.95	1.3552	13.7	23080.24	1.5902	60.2	5654.94	1.6500	180.0	2063.88	1.7237
5.7	44632.10	1.4264	14.7	21541.96	1.5914	70.4	4903.68	1.6616	190.0	1965.20	1.7281
6.3	42076.89	1.4560	15.8	20185.37	1.5971	80.0	4325.72	1.6636	200.0	1880.82	1.7345
7.0	38936.81	1.4764	17.9	18065.36	1.6082	90.0	3882.06	1.6716	210.0	1806.13	1.7417
7.6	37379.15	1.5073	19.8	16391.02	1.6111	100.0	3514.47	1.6765	220.0	1724.60	1.7419
8.0	35396.60	1.5049	25.6	13391.00	1.6558	110.0	3223.03	1.6839	230.0	1658.99	1.7469
8.4	34172.45	1.5152	31.1	10991.40	1.6534	120.0	2975.05	1.6897	240.0	1601.30	1.7532
9.1	32231.82	1.5316	36.0	9621.19	1.6644	130.0	2765.91	1.6958	250.0	1546.23	1.7583
9.8	30467.41	1.5453	40.5	8509.12	1.6602	140.0	2585.08	1.7013	260.0	1494.38	1.7628
10.3	28905.52	1.5431	45.6	7829.32	1.6898	150.0	2430.70	1.7076	270.0	1437.62	1.7619
10.9	27471.00	1.5475	50.4	7217.52	1.7056	160.0	2293.71	1.7132	280.0	1402.16	1.7720
									290.0	1359.78	1.7759

Magnetische Daten von **CuPM6R14-OAc** (s. Seite 143):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	61191.65	1.4840	13.7	27825.72	1.7461	60.4	7179.96	1.8623	180.0	2594.77	1.9327
4.9	57798.70	1.5050	14.7	25972.50	1.7474	70.0	6064.46	1.8426	190.0	2438.34	1.9249
5.7	51052.50	1.5255	15.8	24439.13	1.7573	80.0	5350.95	1.8503	200.0	2324.68	1.9283
6.3	50619.95	1.5970	17.9	21843.83	1.7684	90.0	4801.73	1.8591	210.0	2228.89	1.9348
6.8	48165.92	1.6185	19.8	19792.98	1.7704	100.0	4353.30	1.8659	220.0	2134.20	1.9378
7.4	45987.29	1.6497	25.6	15949.23	1.8070	110.0	3991.79	1.8740	230.0	2092.93	1.9621
7.8	43914.22	1.6551	31.1	13313.45	1.8197	120.0	3685.35	1.8807	240.0	1984.20	1.9515
8.2	41842.74	1.6565	36.0	11690.39	1.8346	130.0	3427.33	1.8877	250.0	1913.56	1.9560
8.5	40795.10	1.6653	40.5	10423.70	1.8375	140.0	3200.89	1.8931	260.0	1838.96	1.9555
9.2	38627.58	1.6859	45.6	9395.10	1.8510	150.0	3013.03	1.9012	270.0	1773.87	1.9571
9.8	36368.80	1.6883	50.4	8578.41	1.8595	160.0	2836.76	1.9052	280.0	1721.65	1.9635
11.0	32896.49	1.7012	55.9	7800.61	1.8675	170.0	2686.75	1.9113	290.0	1671.65	1.9690
12.4	30042.45	1.7261									

Magnetische Daten von **DyPM6R10-NO3** (s. Seite 173):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	1466950.0	7.3474	13.9	716861.2	8.9283	53.8	213884.9	9.5946	160.6	76153.8	9.8915
6.7	1265190.0	8.2350	14.8	683042.2	8.9929	64.5	179753.6	9.6308	181.0	67773.9	9.9064
8.2	1122690.0	8.5819	15.6	651804.8	9.0192	70.9	164749.3	9.6667	200.6	61508.4	9.9352
9.3	1027690.0	8.7441	17.8	583650.5	9.1166	81.4	144695.4	9.7070	220.5	55991.5	9.9383
10.2	949980.0	8.8044	19.8	533283.4	9.1909	91.3	129951.9	9.7425	240.6	51463.4	9.9527
11.1	887247.0	8.8762	25.2	431787.3	9.3300	101.3	117851.9	9.7728	260.2	47678.7	9.9623
11.8	836389.5	8.8857	30.5	362399.4	9.4035	121.3	99390.8	9.8208	280.1	44343.3	9.9682
12.5	790695.1	8.8921	41.5	272874.6	9.5181	141.2	86036.2	9.8583	297.4	41797.9	9.9722
13.2	752487.4	8.9142	47.9	238601.2	9.5620						

Magnetische Daten von **DyPM6R12-I 1:3** (s. Seite 173):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	1806640.0	8.1538	14.5	864816.5	10.0159	54.7	264892.7	10.7665	161.0	94354.2	11.0240
5.2	1685670.0	8.3740	15.9	804905.1	10.1185	64.1	227444.7	10.7997	180.9	84146.4	11.0353
6.9	1431330.0	8.8887	19.9	659602.9	10.2474	70.7	206950.8	10.8190	200.7	76224.7	11.0628
7.7	1354440.0	9.1342	25.6	532836.4	10.4463	80.7	182889.9	10.8662	220.3	69547.3	11.0711
8.2	1318400.0	9.2998	30.6	452390.0	10.5236	91.0	162855.2	10.8885	240.1	63902.8	11.0790
9.0	1234380.0	9.4274	35.5	398545.5	10.6389	101.1	147482.5	10.9217	260.1	59135.1	11.0927
10.2	1134070.0	9.6198	41.1	346606.3	10.6754	121.2	124029.9	10.9663	280.0	54996.1	11.0992
12.2	992214.2	9.8407	47.7	301137.9	10.7198	141.1	106853.0	10.9825	301.5	51133.1	11.1055

Magnetische Daten von **DyPM6R12-I 1:2** (s. Seite 173):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	1416710.0	7.0618	12.9	745921.3	8.7738	56.5	198021.3	9.4607	160.9	74338.6	9.7821
5.7	1295180.0	7.6851	14.6	683072.6	8.9321	64.2	176184.6	9.5125	180.6	66904.2	9.8318
6.1	1241600.0	7.7840	16.9	604446.8	9.0400	70.8	160426.0	9.5323	200.6	60151.3	9.8250
6.6	1201210.0	7.9639	19.9	515938.5	9.0630	81.3	141309.3	9.5868	220.5	54932.6	9.8438
7.3	1136880.0	8.1483	25.2	417847.8	9.1781	91.2	126999.7	9.6260	240.4	50554.9	9.8604
8.1	1076030.0	8.3503	30.5	351838.5	9.2655	101.2	115281.2	9.6608	260.1	46900.1	9.8788
8.8	1008410.0	8.4257	35.2	308902.0	9.3267	121.1	97427.0	9.7153	278.4	43853.9	9.8829
9.8	932646.9	8.5510	41.0	269100.1	9.3949	141.0	84297.3	9.7513	302.4	40424.6	9.8892
11.1	849946.7	8.6877	47.6	233741.9	9.4345						

Magnetische Daten von **DyPM6R12-NO3 1:3** (s. Seite 173):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	1470990.0	7.3575	12.2	843245.7	9.0720	41.1	293166.0	9.8180	141.1	91085.0	10.1399
5.1	1427410.0	7.6314	13.3	784743.7	9.1377	47.7	254862.3	9.8618	161.0	80145.2	10.1601
6.9	1235830.0	8.2594	14.5	734876.8	9.2329	54.9	223152.2	9.8999	180.9	71470.0	10.1701
7.6	1167210.0	8.4241	15.7	692644.3	9.3272	64.5	191087.6	9.9298	200.9	64676.2	10.1955
8.2	1120320.0	8.5728	17.9	623877.2	9.4519	70.9	174560.6	9.9504	220.3	59066.2	10.2029
8.7	1075710.0	8.6527	19.8	570035.8	9.5023	80.8	153818.9	9.9714	240.0	54662.8	10.2446
9.0	1048830.0	8.6900	25.2	463897.2	9.6707	91.2	137755.2	10.0253	260.1	50219.4	10.2224
9.4	1020810.0	8.7616	30.6	388931.0	9.7576	101.2	124750.9	10.0498	279.7	46811.2	10.2345
10.2	963623.9	8.8675	35.3	339384.4	9.7899	120.8	105661.8	10.1050	301.9	43362.7	10.2338
10.9	917302.6	8.9437									

Magnetische Daten von **DyPM6R12-NO3 1:2** (s. Seite 173):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	1125040.0	6.3641	12.8	587952.8	7.7593	56.4	155304.7	8.3710	160.9	57844.7	8.6289
5.5	1039170.0	6.7619	14.5	527441.0	7.8220	64.2	137501.2	8.4036	180.6	51729.7	8.6452
6.1	973756.6	6.8934	16.7	468401.1	7.9107	70.8	125354.6	8.4262	200.6	46741.6	8.6609
6.5	954131.2	7.0438	19.9	406531.8	8.0449	81.3	110259.4	8.4683	222.5	42657.9	8.7138
7.2	901796.6	7.2072	25.2	328046.4	8.1323	91.2	99061.4	8.5015	240.3	39246.3	8.6860
8.1	838995.1	7.3734	30.5	275613.7	8.2006	101.2	89889.8	8.5308	260.1	36240.3	8.6838
8.7	797945.2	7.4523	35.1	242103.2	8.2452	121.1	75914.8	8.5759	280.1	33764.3	8.6982
9.8	729583.2	7.5630	41.0	210277.3	8.3049	141.0	65639.3	8.6047	300.1	31579.3	8.7072
11.1	664819.2	7.6835	47.6	182875.2	8.3450						

Magnetische Daten von **GdPM6R8-OAc** (s. Seite 172):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	952504.8	5.9845	19.7	316191.1	7.0592	70.4	91334.0	7.1721	170.9	38189.2	7.2258
7.0	759561.9	6.5219	25.8	242973.1	7.0816	81.3	79351.2	7.1840	180.9	36108.5	7.2289
8.4	667758.5	6.6988	30.3	208058.4	7.1017	91.3	70911.7	7.1968	190.4	34363.2	7.2348
9.4	608025.8	6.7619	36.4	173779.1	7.1137	101.0	64131.0	7.1985	200.7	32595.4	7.2343
10.9	533251.8	6.8191	41.8	151798.1	7.1247	111.1	58470.7	7.2089	210.6	31043.7	7.2321
11.7	501699.7	6.8527	45.9	138669.9	7.1358	121.1	53711.1	7.2136	220.6	29634.7	7.2318
13.1	455020.0	6.9055	50.1	127082.1	7.1368	130.9	49833.2	7.2239	240.0	27209.9	7.2279
14.3	422517.1	6.9524	55.7	114681.7	7.1486	140.9	46220.7	7.2180	260.3	25143.1	7.2359
15.5	393817.7	6.9881	60.3	106179.9	7.1569	151.0	43180.5	7.2223	280.1	23374.4	7.2372
17.7	348780.5	7.0276	65.4	98061.1	7.1628	160.8	40617.4	7.2284	297.3	22055.3	7.2427

[illegible]

T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	1429710.0	7.2140	10.2	934605.2	8.7329	39.8	320949.3	10.1089	141.0	1044009.0	10.8524
5.1	1373440.0	7.4857	10.9	891696.4	8.8179	48.8	267022.5	10.2101	160.9	92344.3	10.9026
5.9	1282590.0	7.7806	13.3	770985.8	9.0572	55.5	238704.2	10.2949	180.8	82806.9	10.9440
6.8	1204790.0	8.0957	15.6	688468.9	9.2693	64.2	210937.7	10.4085	200.7	75048.7	10.9772
7.4	1135480.0	8.1988	17.8	626699.0	9.4468	70.8	193752.1	10.4758	220.9	68757.0	11.0230
7.9	1103880.0	8.3526	19.7	578289.1	9.5466	81.3	171763.3	10.5695	240.4	63186.7	11.0237
8.3	1067580.0	8.4194	25.1	472172.2	9.7372	91.2	155159.3	10.6398	260.1	58589.3	11.0414
8.9	1026080.0	8.5473	30.4	403232.1	9.9028	101.1	141450.5	10.6960	279.9	54611.2	11.0583
9.4	991659.8	8.6356	35.0	356970.7	9.9976	121.1	120123.4	10.7878	307.3	49839.4	11.0691

T [K]	χ [$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	531809.3	4.3266	14.1	358393.9	6.3582	54.0	60687.3	5.1202	190.5	12285.2	4.3269
5.8	503694.1	4.8344	15.1	341411.5	6.4220	60.9	51224.6	4.9956	200.5	11626.5	4.3184
6.4	494254.8	5.0304	16.4	323264.6	6.5124	71.0	40010.5	4.7671	210.4	11038.1	4.3103
6.9	485642.3	5.1775	17.7	303637.8	6.5570	81.0	33554.6	4.6629	220.3	10500.7	4.3019
7.2	478890.1	5.2520	18.9	283729.9	6.5498	90.9	28942.4	4.5877	230.3	10012.8	4.2950
7.8	470553.2	5.4187	19.5	274114.2	6.5392	100.9	25438.1	4.5314	240.2	9576.0	4.2896
8.2	457462.3	5.4781	21.9	239231.6	6.4740	111.1	22757.9	4.4974	250.2	9176.4	4.2857
8.9	442579.9	5.6135	25.5	197580.3	6.3487	120.7	20522.8	4.4516	260.1	8816.7	4.2832
9.5	431004.7	5.7233	28.5	167690.2	6.1833	130.7	18714.9	4.4236	270.0	8472.2	4.2778
10.2	419774.0	5.8526	32.2	137536.8	5.9522	140.7	17210.1	4.4013	279.8	8160.8	4.2740
10.9	407785.5	5.9631	35.6	118976.6	5.8210	150.7	15923.1	4.3814	289.6	7875.6	4.2715
11.6	396251.6	6.0640	39.4	101352.0	5.6520	160.7	14826.2	4.3658	299.1	7615.1	4.2686
12.4	383596.1	6.1686	44.0	85707.6	5.4926	170.6	13865.7	4.3501	308.6	7375.4	4.2671
13.2	371761.9	6.2656	48.4	73200.9	5.3238	180.6	13029.3	4.3387			

[illegible]

Magnetische Daten von **NiPM6R8-Cl** (s. Seite 154):

T [K]	χ [10 ⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	201950.02	2.6959	12.8	109740.80	3.3517	40.9	32834.82	3.2772	180.2	6807.46	3.1322
4.9	197575.68	2.7826	13.6	105068.20	3.3805	44.7	29577.92	3.2517	190.3	6452.54	3.1337
5.4	180326.83	2.7907	14.4	100783.33	3.4069	49.3	26290.20	3.2196	200.2	6136.40	3.1345
5.6	174510.94	2.7957	15.3	95966.58	3.4268	54.4	23238.10	3.1796	210.3	5852.56	3.1374
6.1	168247.67	2.8650	16.3	91170.21	3.4475	61.9	20536.45	3.1885	220.2	5597.56	3.1397
6.5	163077.99	2.9116	17.4	86334.07	3.4661	70.4	17656.84	3.1530	230.2	5360.95	3.1416
6.9	158355.69	2.9561	18.5	81552.61	3.4736	80.3	15361.80	3.1409	240.2	5151.18	3.1457
7.4	153235.71	3.0114	19.7	76458.48	3.4708	90.3	13624.48	3.1368	250.3	4947.87	3.1472
7.9	148413.99	3.0622	20.9	71447.87	3.4558	100.3	12216.24	3.1304	260.2	4765.44	3.1491
8.4	143940.23	3.1096	22.4	66446.70	3.4502	110.2	11098.30	3.1275	270.4	4591.46	3.1511
9.0	138869.96	3.1616	24.4	61111.99	3.4533	120.3	10172.73	3.1285	280.0	4442.83	3.1542
9.5	134197.37	3.1931	26.8	54546.99	3.4193	130.1	9391.31	3.1259	290.1	4297.19	3.1575
10.2	128431.18	3.2368	29.2	49181.45	3.3890	140.1	8727.70	3.1271	300.0	4161.48	3.1598
10.8	123609.46	3.2675	31.4	45242.06	3.3707	150.2	8139.65	3.1269	310.2	4037.21	3.1648
11.4	119284.82	3.2978	34.2	40715.60	3.3371	160.2	7640.08	3.1287	320.2	3905.48	3.1625
12.1	114214.56	3.3245	37.4	36401.41	3.2997	170.3	7194.20	3.1302			

Magnetische Daten von **NiPM6R10-Cl** (s. Seite 155):

T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	1448285.8	7.2196	13.2	965163.24	10.0941	40.5	213903.46	8.3237	170.1	31412.99	6.5371
4.9	1436075.9	7.5018	14.0	924371.15	10.1734	43.9	190668.62	8.1818	180.3	29439.98	6.5155
5.3	1395561.3	7.6912	14.8	870814.20	10.1525	47.0	167947.15	7.9454	190.3	27713.95	6.4945
5.8	1372251.6	7.9783	15.7	819754.72	10.1454	52.2	153087.17	7.9944	200.4	26171.07	6.4765
6.2	1347554.3	8.1743	16.7	771470.21	10.1507	57.1	137475.18	7.9234	210.4	24800.23	6.4600
6.8	1308982.2	8.4372	17.7	715415.78	10.0634	62.6	116188.38	7.6269	220.4	23548.72	6.4427
7.3	1280677.5	8.6469	18.8	665993.53	10.0068	70.2	94732.29	7.2928	230.4	22444.28	6.4309
7.8	1252095.3	8.8378	20.0	615156.05	9.9194	79.8	79042.60	7.1025	240.3	21448.06	6.4202
8.3	1226010.5	9.0212	21.3	561543.59	9.7805	89.4	68073.14	6.9765	250.3	20526.77	6.4102
8.7	1199648.3	9.1362	23.0	506876.65	9.6559	99.3	59118.31	6.8520	260.4	19666.53	6.3998
9.3	1170511.1	9.3306	25.4	440871.17	9.4635	110.2	52350.15	6.7925	270.3	18911.74	6.3939
9.8	1142206.4	9.4616	27.8	386784.20	9.2733	120.2	47099.90	6.7289	280.2	18173.60	6.3817
10.4	1108351.7	9.6014	30.1	338269.37	9.0239	130.1	42676.60	6.6637	290.0	17557.55	6.3813
11.1	1073664.6	9.7628	32.7	301389.99	8.8781	140.3	39266.16	6.6377	299.9	16908.21	6.3682
11.8	1038144.9	9.9890	34.8	270979.08	8.6843	150.3	36241.44	6.6003	310.0	16314.37	6.3598
12.5	1001237.8	10.0047	37.8	239072.45	8.5014	160.4	33657.94	6.5709			

Magnetische Daten von **NiPM6R12-OAc** (s. Seite 155):

[illegible]

Magnetische Daten von **NiPM6R12-Cl, Probe a** (s. Seite 156):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	100457.40	1.9224	14.0	78922.13	2.9726	42.9	36615.91	3.5444	160.3	11054.06	3.7639
4.9	100736.65	1.9869	15.0	76374.44	3.0269	46.3	34620.98	3.5805	170.2	10456.16	3.7726
5.5	100256.19	2.1000	16.0	73845.88	3.0740	50.0	32343.36	3.5963	180.3	9912.96	3.7802
5.9	100520.14	2.1779	17.1	71237.74	3.1213	53.5	30232.14	3.5966	190.2	9429.43	3.7868
6.4	99173.61	2.2530	18.1	68884.38	3.1578	57.8	28212.73	3.6113	200.0	8996.02	3.7933
6.8	98569.20	2.3153	19.5	65676.43	3.2004	62.3	26522.68	3.6352	210.1	8598.94	3.8007
7.3	97559.30	2.3866	20.7	63039.22	3.2305	69.1	23796.73	3.6251	220.1	8236.30	3.8076
7.9	96365.79	2.4675	22.3	59818.27	3.2662	79.8	20913.55	3.6545	230.0	7946.34	3.8232
8.5	94923.63	2.5402	24.2	57027.28	3.3222	89.3	18795.07	3.6627	240.0	7610.85	3.8221
9.1	93370.53	2.6068	26.5	53164.43	3.3567	100.0	17061.41	3.6939	250.2	7303.68	3.8225
9.7	91572.61	2.6653	28.8	50160.37	3.3990	110.2	15615.43	3.7098	260.3	7050.05	3.8310
10.3	89602.55	2.7168	30.8	47607.32	3.4245	120.2	14416.56	3.7227	270.2	6817.09	3.8381
11.0	87613.36	2.7763	33.6	44383.31	3.4535	130.2	13398.63	3.7352	280.1	6592.16	3.8428
11.8	82234.90	2.7858	36.4	41689.49	3.4837	140.3	12504.64	3.7458	289.9	6397.83	3.8514
12.5	83156.81	2.8833	39.4	39155.57	3.5126	150.3	11733.45	3.7555	299.8	6254.00	3.8723
13.2	81106.42	2.9261									

Magnetische Daten von **NiPM6R12-Cl, Probe b** (s. Seite 156):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	243793.59	2.9290	14.6	106356.62	3.5240	69.1	19433.00	3.2771	190.3	6700.48	3.1934
5.9	206979.91	3.1251	15.7	99755.78	3.5391	79.6	16673.41	3.2580	200.3	6364.31	3.1930
6.7	191750.10	3.2054	17.9	88633.95	3.5621	89.7	14673.36	3.2444	210.4	6062.86	3.1940
7.4	181305.05	3.2757	19.4	81686.59	3.5600	99.7	13079.67	3.2294	220.4	5789.49	3.1945
8.0	173120.12	3.3281	24.7	63452.64	3.5404	109.8	11816.24	3.2212	230.4	5535.32	3.1937
8.5	164866.49	3.3478	30.5	50035.95	3.4936	119.8	10775.95	3.2132	240.4	5314.41	3.1965
9.2	155529.70	3.3828	35.2	42581.01	3.4623	129.9	9906.33	3.2080	250.5	5093.49	3.1944
9.9	147211.79	3.4140	40.0	36941.40	3.4377	140.0	9168.22	3.2040	260.5	4899.92	3.1950
10.6	140187.59	3.4474	44.6	32449.23	3.4021	150.1	8529.86	3.1999	270.5	4738.85	3.2018
11.2	134040.40	3.4650	49.2	28890.95	3.3717	160.1	7982.38	3.1970	280.4	4562.26	3.1986
12.3	123089.24	3.4797	53.9	26086.29	3.3534	170.2	7508.04	3.1969	290.1	4419.67	3.2022
13.5	114123.36	3.5102	58.7	23795.14	3.3423	180.2	7077.29	3.1937	299.9	4279.29	3.2037

Magnetische Daten von **NiPM6R14-Cl** (s. Seite 156):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	600532.87	4.5970	13.1	293131.81	5.5417	40.6	92527.76	5.4812	160.0	20431.06	5.1131
5.0	574234.72	4.7919	14.1	275231.39	5.5711	44.9	82980.87	5.4587	170.6	19096.26	5.1044
5.6	537549.90	4.9066	15.0	261021.55	5.5958	50.0	73425.14	5.4186	180.2	18015.60	5.0954
6.1	509041.83	4.9833	16.0	245353.16	5.6032	55.7	64695.92	5.3684	190.6	16994.62	5.0898
6.7	485395.59	5.0999	17.2	229043.89	5.6131	62.5	57122.50	5.3435	200.3	16115.07	5.0808
7.2	464401.27	5.1712	18.7	211574.40	5.6251	69.5	50212.05	5.2829	210.0	15330.54	5.0742
7.7	442964.96	5.2229	19.9	197751.30	5.6100	80.3	42970.12	5.2532	220.4	14601.26	5.0732
8.3	422191.64	5.2939	21.3	184003.33	5.5986	90.1	37843.08	5.2220	230.3	13920.61	5.0636
8.9	401860.29	5.3483	23.2	168933.83	5.5986	100.6	33379.03	5.1822	240.5	13339.40	5.0653
9.6	382854.91	5.4217	25.6	152889.75	5.5949	110.2	30201.15	5.1592	250.4	12767.02	5.0564
10.2	364733.50	5.4547	28.5	136648.99	5.5809	120.4	27547.03	5.1503	260.3	12234.43	5.0467
10.9	344402.15	5.4793	31.3	123188.31	5.5531	130.5	25270.80	5.1356	270.2	11781.40	5.0457
11.6	326501.73	5.5037	34.0	112081.21	5.5206	140.0	23553.68	5.1354	280.1	11374.77	5.0479
12.3	309264.29	5.5157	37.1	101707.81	5.4934	150.0	21876.35	5.1229	291.0	10932.78	5.0442

Magnetische Daten von **[Fe(bzimp-1H)₂]**, 1. Probe (s. Seite 192):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
298.4	1744.7	2.0408	21.6	14393.2	1.5771	309.8	1703.1	2.0545	493.2	3934.9	3.9402
291.0	1843.4	2.0716	24.7	13537.8	1.6356	319.6	1656.8	2.0582	497.2	3884.2	3.9306
281.7	1939.5	2.0907	27.9	12644.3	1.6799	299.7	1737.6	2.0411	496.0	3872.9	3.9202
272.9	1995.1	2.0870	31.3	11853.1	1.7228	310.5	1692.5	2.0504	488.2	3889.8	3.8977
262.6	2072.2	2.0864	35.1	11155.5	1.7699	321.2	1653.1	2.0610	481.9	3918.0	3.8865
251.7	2169.8	2.0903	39.5	10402.9	1.8131	332.2	1619.3	2.0745	475.2	3929.3	3.8649
240.9	2295.3	2.1032	44.2	9871.8	1.8683	340.2	1613.6	2.0956	470.4	3963.1	3.8618
231.2	2397.6	2.1058	49.4	9157.3	1.9024	348.7	1602.4	2.1142	462.6	4002.5	3.8487
221.7	2512.7	2.1111	54.7	8374.3	1.9143	356.0	1596.7	2.1325	455.3	4019.4	3.8263
206.1	2682.9	2.1032	60.8	7627.3	1.9261	363.7	1608.0	2.1630	449.2	4053.2	3.8165
198.8	2788.3	2.1058	69.7	6856.7	1.9553	370.9	1596.7	2.1767	443.2	4064.5	3.7962
191.0	2906.5	2.1074	79.5	6167.4	1.9805	376.5	1608.0	2.2008	436.8	4098.3	3.7843
191.4	2848.4	2.0884	89.8	5618.8	2.0091	381.9	1619.3	2.2242	429.9	4132.1	3.7698
178.9	3143.5	2.1211	100.0	5162.8	2.0323	388.7	1641.8	2.2595	422.2	4149.0	3.7435
169.7	3275.1	2.1086	110.1	4760.3	2.0477	393.7	1653.1	2.2818	413.0	4194.1	3.7225
160.9	3435.5	2.1029	120.2	4428.7	2.0637	400.0	1658.7	2.3039	405.5	4216.6	3.6985
146.6	3764.5	2.1012	130.2	4136.2	2.0756	405.4	1681.3	2.3351	399.7	4233.5	3.6793
137.9	3995.9	2.0996	140.2	3852.4	2.0787	412.2	1726.3	2.3859	393.2	4256.0	3.6589
129.5	4230.3	2.0935	150.3	3623.2	2.0872	418.2	1754.5	2.4228	386.7	4233.5	3.6190
118.4	4575.2	2.0817	160.5	3399.0	2.0891	423.2	1799.6	2.4683	379.9	4256.0	3.5965
108.7	4914.0	2.0672	170.4	3208.8	2.0915	428.2	1855.9	2.5214	371.2	4205.3	3.5339
97.8	5343.3	2.0446	180.5	3025.8	2.0903	433.2	1906.6	2.5705	365.8	4165.9	3.4916
8.4	25472.2	1.3083	190.6	2863.9	2.0897	438.2	1957.3	2.6195	360.7	4115.2	3.4460
9.1	24187.0	1.3270	200.6	2713.7	2.0869	443.2	1996.8	2.6608	352.6	4058.9	3.3837
9.8	23158.8	1.3475	210.4	2562.6	2.0769	448.2	2081.3	2.7318	346.2	3980.0	3.3201
10.6	22027.8	1.3667	220.5	2450.0	2.0789	453.2	2126.3	2.7766	338.2	3884.2	3.2418
11.3	21153.9	1.3829	230.4	2332.8	2.0736	458.2	2210.9	2.8468	333.2	3777.1	3.1731
12.1	20177.1	1.3976	240.3	2225.4	2.0683	463.2	2317.9	2.9307	325.6	3641.9	3.0800
13.1	19303.2	1.4223	250.4	2123.6	2.0625	468.2	2492.6	3.0555	320.4	3484.2	2.9884
14.1	18475.5	1.4436	260.4	2028.5	2.0557	473.2	2819.3	3.2669	314.2	3303.9	2.8818
15.3	17674.6	1.4708	270.3	1950.3	2.0536	478.2	3450.4	3.6331	308.0	3050.3	2.7415
16.6	16810.9	1.4942	280.2	1880.4	2.0531	483.2	3884.2	3.8749	300.7	2779.9	2.5860
18.1	16048.0	1.5244	290.1	1812.0	2.0507	488.2	3940.5	3.9230	286.2	2464.4	2.3754
19.7	15253.3	1.5505	299.9	1753.4	2.0511						

Magnetische Daten von **[Fe(bzimp-1H)₂]**, 2. Probe, 1. Zyklus (s. Seite 192):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	29723.9	1.0459	200.4	1108.6	1.3332	432.2	1644.9	2.3848	413.2	4442.1	3.8320
5.9	25708.9	1.1016	220.4	1019.2	1.3406	439.8	1772.2	2.4970	408.4	4438.8	3.8082
7.3	22400.9	1.1438	240.3	937.2	1.3422	446.4	1926.3	2.6228	399.2	4341.6	3.7236
8.3	20305.0	1.1611	260.3	869.0	1.3452	452.1	2073.7	2.7386	392.5	4321.5	3.6837
9.3	18537.4	1.1744	280.1	810.2	1.3474	458.3	2241.2	2.8665	386.5	4291.4	3.6427
10.4	17047.5	1.1909	300.0	794.0	1.3804	465.0	2492.4	3.0450	379.2	4237.8	3.5855
11.6	15481.9	1.1986	288.2	733.7	1.3006	470.2	2787.2	3.2380	370.2	4204.3	3.5287
13.1	13891.1	1.2066	288.2	783.9	1.3444	478.4	3437.1	3.6269	361.7	4006.6	3.4049
14.9	12502.2	1.2208	304.2	757.1	1.3574	481.2	3785.5	3.8174	354.5	3889.4	3.3212
17.6	10807.8	1.2336	311.5	747.1	1.3644	484.1	4167.4	4.0174	348.2	3782.2	3.2459
20.1	9625.8	1.2441	319.4	747.1	1.3816	488.2	4442.1	4.1652	338.9	3608.0	3.1276
25.4	7804.9	1.2593	326.6	740.4	1.3908	492.8	4422.0	4.1753	329.2	3366.8	2.9777
30.7	6556.2	1.2689	335.2	743.7	1.4122	495.3	4398.6	4.1748	321.7	3139.0	2.8423
36.4	5573.6	1.2740	344.2	777.2	1.4629	492.0	4371.8	4.1482	316.4	2850.9	2.6863
42.5	4786.8	1.2757	353.2	773.9	1.4787	486.2	4361.7	4.1189	311.8	2623.1	2.5579
49.5	4110.6	1.2758	360.9	807.4	1.5268	479.9	4351.7	4.0874	307.3	2422.1	2.4402
59.1	3443.7	1.2760	368.5	840.9	1.5744	471.4	4391.9	4.0697	304.8	2311.5	2.3741
70.0	2908.6	1.2762	376.4	887.8	1.6350	465.5	4395.2	4.0457	301.7	2227.8	2.3188
80.2	2543.4	1.2774	385.7	931.3	1.6952	455.7	4395.2	4.0029	294.0	2090.4	2.2174
100.3	2037.1	1.2785	392.7	1011.7	1.7828	447.5	4428.7	3.9818	291.1	2053.6	2.1869
120.4	1720.7	1.2874	397.2	1065.3	1.8399	434.7	4442.1	3.9304	288.2	1933.0	2.1111
140.5	1501.3	1.2990	405.0	1145.7	1.9267	427.9	4462.2	3.9083	288.2	1725.3	1.9944
160.4	1343.5	1.3130	414.9	1283.1	2.0637	418.5	4445.5	3.8579	288.2	1698.5	1.9789
183.0	1200.0	1.3255	421.2	1370.2	2.1487						

T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}
[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]
4.5	57577.4	1.4397	200.6	2262.5	1.9055	380.4	3519.8	3.2729	444.1	4192.1	3.8592
7.0	45516.9	1.5965	220.6	2081.8	1.9168	386.4	3598.1	3.3350	436.2	4206.3	3.8312
8.4	40277.1	1.6452	240.3	1942.2	1.9323	393.2	3687.0	3.4056	429.2	4199.2	3.7972
9.9	35714.9	1.6819	260.4	1927.3	2.0038	400.1	3761.7	3.4699	421.2	4206.3	3.7648
11.4	31604.4	1.6977	280.3	2040.7	2.1392	407.9	3832.8	3.5366	413.2	4206.3	3.7289
13.8	27042.2	1.7278	299.1	2716.9	2.5497	414.1	3886.2	3.5881	405.2	4209.9	3.6942
17.1	22540.0	1.7560	310.3	3097.7	2.7730	420.3	3936.0	3.6379	397.2	4192.1	3.6498
20.1	19576.4	1.7742	294.5	1965.5	2.1519	427.0	3975.1	3.6850	389.2	4153.0	3.5959
25.4	15684.9	1.7853	298.4	1976.2	2.1720	472.0	4000.0	3.8864	381.2	4128.1	3.5481
30.9	13023.0	1.7942	304.6	2047.3	2.2336	440.0	4049.8	3.7756	373.2	4046.3	3.4757
36.3	11109.2	1.7961	310.2	2132.7	2.3005	447.7	4071.2	3.8185	365.2	3989.3	3.4140
42.6	9492.9	1.7987	318.3	2331.9	2.4368	455.7	4085.4	3.8592	357.2	3832.8	3.3095
49.6	8158.2	1.7992	322.7	2456.4	2.5182	461.5	4106.7	3.8938	349.2	3690.6	3.2109
59.3	6838.3	1.8011	330.9	2623.5	2.6353	467.3	4117.4	3.9233	341.2	3548.3	3.1121
70.0	5803.4	1.8028	337.9	2797.8	2.7501	473.8	4124.5	3.9539	333.2	3374.0	2.9990
80.2	5074.4	1.8044	343.4	2918.7	2.8317	479.6	4131.6	3.9815	325.2	3210.4	2.8900
100.2	4100.5	1.8130	348.5	3011.2	2.8975	487.8	4131.6	4.0154	317.2	2915.2	2.7199
120.3	3483.5	1.8310	354.8	3125.0	2.9783	494.8	4124.5	4.0406	309.2	2634.2	2.5526
140.2	3044.4	1.8479	360.3	3221.1	3.0470	500.9	4120.9	4.0637	301.2	2363.9	2.3866
160.4	2719.6	1.8681	366.3	3331.3	3.1244	466.3	4163.6	3.9411	290.2	2114.9	2.2158
180.2	2468.5	1.8864	372.4	3416.7	3.1905	455.5	4163.6	3.8952			

T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
287.7	691.0	1.2611	383.2	769.8	1.5362	487.6	2749.8	3.2751	406.9	2157.3	2.6500
295.2	698.5	1.2844	389.2	803.5	1.5817	489.4	3012.3	3.4342	397.0	2059.8	2.5577
300.7	687.3	1.2858	396.5	837.3	1.6297	491.6	3158.6	3.5245	387.4	2007.3	2.4942
306.5	709.8	1.3192	402.7	882.3	1.6859	492.9	3327.3	3.6222	376.7	1981.0	2.4434
313.0	691.0	1.3154	412.0	949.8	1.7693	494.4	3503.6	3.7225	367.7	1981.0	2.4140
320.2	691.0	1.3304	420.2	1028.5	1.8594	495.8	3601.1	3.7793	358.6	1973.5	2.3794
324.9	683.5	1.3329	430.9	1141.0	1.9833	496.1	3604.8	3.7824	350.2	1966.0	2.3469
334.7	691.0	1.3602	442.8	1287.3	2.1354	473.2	3233.6	3.4987	340.2	1984.8	2.3242
342.2	691.0	1.3754	448.1	1369.8	2.2159	459.7	2926.1	3.2804	332.4	1996.0	2.3039
349.2	698.5	1.3969	456.0	1519.8	2.3546	449.7	2693.6	3.1129	326.2	2003.5	2.2866
357.2	717.3	1.4317	462.0	1643.5	2.4646	441.0	2536.1	2.9912	321.2	2014.8	2.2754
361.6	724.8	1.4480	470.9	1872.3	2.6558	433.7	2438.6	2.9088	314.5	2033.5	2.2619
367.2	732.3	1.4667	478.4	2097.3	2.8332	426.2	2333.5	2.8207	308.2	2056.0	2.2515
375.9	758.5	1.5103	484.8	2453.6	3.0848	414.5	2251.0	2.7321	298.2	2078.5	2.2268

[illegible]

Magnetische Daten von $[\text{Fe}(\text{tzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2$, (s. Seite 196):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
287.7	481.6	1.0528	366.9	8703.0	5.0542	306.2	5173.6	3.5600	90.4	682.9	0.7028
292.0	509.2	1.0907	373.2	8537.0	5.0486	304.9	4052.5	3.1440	101.6	627.6	0.7142
296.2	523.1	1.1133	378.7	8481.6	5.0691	304.1	3042.1	2.7205	110.9	597.6	0.7281
300.8	536.9	1.1367	384.4	8398.5	5.0820	303.2	2267.0	2.3450	120.7	564.0	0.7380
304.2	550.8	1.1577	384.4	8398.5	5.0821	302.1	1727.2	2.0431	130.3	531.5	0.7444
306.6	550.8	1.1623	381.2	8440.1	5.0733	300.9	1256.6	1.7393	140.6	514.7	0.7609
309.0	578.4	1.1958	376.0	8578.5	5.0798	299.4	896.8	1.4656	150.5	505.1	0.7799
310.2	578.4	1.1981	369.9	8703.0	5.0748	297.8	578.4	1.1739	160.4	496.7	0.7984
312.5	606.1	1.2310	365.0	8799.9	5.0691	295.5	675.3	1.2635	170.7	487.1	0.8156
314.3	592.3	1.2203	360.7	8896.8	5.0668	293.3	606.1	1.1926	180.5	479.9	0.8325
317.2	633.8	1.2682	356.2	8952.2	5.0508	290.9	578.4	1.1602	190.6	471.5	0.8479
320.0	647.6	1.2876	351.7	9090.6	5.0574	297.3	877.4	1.4446	200.5	475.1	0.8730
322.9	661.5	1.3072	348.7	9159.8	5.0549	278.8	668.5	1.2210	210.3	505.1	0.9218
327.4	716.9	1.3702	345.8	9270.5	5.0642	220.8	499.1	0.9390	220.3	547.2	0.9820
332.8	869.1	1.5211	342.6	9298.2	5.0482	153.1	546.0	0.8177	230.2	544.8	1.0016
334.7	1464.3	1.9801	339.3	9367.4	5.0425	99.8	675.7	0.7345	240.3	517.1	0.9971
335.7	2696.1	2.6908	336.5	9450.4	5.0439	52.0	1036.0	0.6565	250.3	483.5	0.9840
336.5	4813.8	3.5998	333.8	9533.5	5.0456	8.1	4552.6	0.5432	260.3	478.7	0.9984
337.3	6654.6	4.2375	330.9	9602.7	5.0419	6.4	5153.1	0.5137	270.2	495.5	1.0349
338.1	7609.6	4.5368	327.6	9685.7	5.0383	11.0	3711.9	0.5715	275.2	475.1	1.0227
339.2	8052.5	4.6745	324.5	9768.8	5.0359	15.2	2991.3	0.6031	280.0	441.5	0.9944
340.9	8274.0	4.7502	321.8	9824.2	5.0291	19.1	2510.8	0.6194	284.8	436.7	0.9974
342.7	8467.7	4.8182	319.7	9838.0	5.0161	23.6	2030.4	0.6192	289.7	442.7	1.0129
344.8	8564.6	4.8605	317.3	9879.5	5.0078	31.2	1689.3	0.6494	294.9	447.5	1.0275
347.5	8675.4	4.9110	314.1	9727.3	4.9440	39.4	1401.1	0.6646	299.9	458.3	1.0486
350.2	8716.9	4.9418	311.6	9256.7	4.8037	49.5	1202.9	0.6902	304.9	530.3	1.1374
354.4	8799.9	4.9950	310.0	8509.3	4.5938	59.1	1007.2	0.6901	310.0	1160.9	1.6968
359.2	8772.2	5.0207	308.5	7125.2	4.1934	69.2	859.4	0.6898	314.9	4540.6	3.3821
363.0	8730.7	5.0353	307.6	6280.9	3.9314	80.1	754.9	0.6955	319.8	8528.0	4.6710

Magnetische Daten von $[\text{Fe}(\text{tzimpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (s. Seite 196):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
287.2	10610.1	4.9374	324.0	9750.4	5.0272	358.9	8861.9	5.0442	393.0	8202.8	5.0783
296.7	10466.8	4.9844	331.2	9377.8	4.9847	364.8	8747.3	5.0525	398.4	8145.4	5.0952
305.4	10208.9	4.9942	337.0	9205.8	4.9819	371.2	8661.3	5.0716	406.3	8059.5	5.1183
311.2	10037.0	4.9988	344.2	9062.5	4.9955	378.7	8489.4	5.0714	413.5	7973.5	5.1358
317.4	9865.0	5.0049	350.5	8861.9	4.9849	386.2	8346.1	5.0780	422.2	7744.2	5.1144

Magnetische Daten von $[\text{Fe}(\text{pybzim})_3](\text{BPh}_4)_2$, (s. Seite 197):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	127379.5	2.1882	60.4	17413.0	2.9002	235.0	9637.8	4.2560	330.0	10121.2	5.1688
5.1	127437.5	2.2799	70.0	14712.5	2.8699	240.0	9630.8	4.2995	334.7	10108.2	5.2021
6.0	111241.6	2.3104	80.0	13508.6	2.9399	245.0	9701.7	4.3600	340.5	10047.6	5.2312
6.5	105146.3	2.3379	90.0	12520.6	3.0020	250.0	9769.0	4.4195	344.5	10021.6	5.2551
7.3	98993.0	2.4040	100.0	11788.0	3.0704	255.0	9810.8	4.4730	349.7	10008.6	5.2911
8.0	92955.8	2.4387	110.0	11202.8	3.1394	260.0	9853.8	4.5265	355.4	9900.4	5.3052
8.7	87731.3	2.4707	120.0	10739.6	3.2104	265.0	9873.5	4.5744	360.2	9857.1	5.3292
9.5	82506.8	2.5037	130.0	10414.5	3.2906	270.0	9883.9	4.6198	365.0	9761.8	5.3386
10.4	76701.8	2.5258	140.0	10109.2	3.3644	275.0	9957.1	4.6796	369.5	9692.5	5.3523
11.8	70200.2	2.5739	150.0	9889.7	3.4444	280.0	9981.5	4.7278	375.9	9579.9	5.3670
13.4	64708.7	2.6334	160.0	9780.6	3.5377	285.0	10030.2	4.7814	380.6	9540.9	5.3895
14.8	59832.5	2.6612	170.0	9727.2	3.6366	290.0	10066.2	4.8318	384.9	9445.7	5.3927
16.9	53656.0	2.6930	180.0	9673.8	3.7318	295.0	10097.6	4.8809	390.2	9372.0	5.4085
19.8	46701.6	2.7194	190.0	9670.3	3.8333	300.0	10125.4	4.9289	395.2	9272.4	5.4141
25.6	38191.4	2.7963	200.0	9612.3	3.9211	305.0	10137.0	4.9726	400.2	9172.8	5.4189
30.9	32282.0	2.8245	205.0	9628.5	3.9732	310.0	10144.0	5.0149	405.2	9068.9	5.4216
35.9	28515.7	2.8613	210.0	9625.0	4.0206	315.0	10119.6	5.0491	410.0	8990.9	5.4302
40.4	25335.7	2.8611	215.0	9614.6	4.0660	320.0	10125.4	5.0905	415.7	8882.7	5.4348
43.4	22729.2	2.8088	220.0	9591.4	4.1080	319.7	10160.2	5.0972	420.2	8804.7	5.4401
50.3	20705.6	2.8861	225.0	9603.0	4.1569	325.5	10138.6	5.1378	424.4	8709.5	5.4375
56.2	18814.4	2.9080	230.0	9599.5	4.2021						

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{bbhpp})(\mu\text{-O}_2\text{P(OPh)}_2)_2]\text{ClO}_4$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	26696.90	1.0017	12.2	42417.05	2.0344	52.0	48079.02	4.4716	180.0	33777.55	6.9732
5.4	28632.88	1.1120	13.3	43226.29	2.1443	60.1	47853.67	4.7959	190.4	32691.47	7.0555
6.0	30491.42	1.2096	14.4	43876.78	2.2479	70.3	47304.63	5.1571	200.3	31663.85	7.1220
6.4	32156.36	1.2829	15.9	44655.04	2.3829	80.1	46309.53	5.4467	210.3	30686.18	7.1841
6.9	33550.27	1.3607	17.5	45246.29	2.5165	90.4	45191.31	5.7160	220.3	29758.85	7.2409
7.5	34982.89	1.4486	18.9	45708.99	2.6285	100.3	43921.70	5.9357	230.2	28888.82	7.2928
7.9	36028.32	1.5087	20.2	46102.38	2.7291	110.0	42648.60	6.1253	240.3	28067.96	7.3445
8.4	37112.47	1.5790	22.4	46547.27	2.8877	120.2	41298.44	6.3008	250.3	27279.24	7.3897
8.9	38080.46	1.6464	25.6	47027.78	3.1030	130.2	39953.71	6.4501	259.9	26555.58	7.4295
9.4	38971.01	1.7116	29.3	47439.76	3.3341	140.0	38629.12	6.5766	270.2	25816.03	7.4691
9.9	39939.00	1.7783	33.3	47779.33	3.5672	150.3	37331.24	6.6988	280.2	25148.51	7.5071
10.5	40829.55	1.8517	38.4	48075.92	3.8425	160.2	36092.98	6.8002	290.3	24498.40	7.5417
11.2	41603.94	1.9304	44.7	48099.54	4.1467	170.2	34905.84	6.8930	300.2	23883.54	7.5724

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{bbap})(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{Me})_2)_2](\text{ClO}_4)_{2.5}\text{Br}_{0.5} \cdot 3\text{MeOH}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.9	26122.27	1.0118	12.9	37259.04	1.9606	59.8	40680.17	4.4108	190.2	31219.31	6.8912
5.3	26892.45	1.0677	14.1	37875.18	2.0666	69.9	40468.37	4.7564	200.3	30372.11	6.9752
5.8	27585.61	1.1312	15.6	38551.40	2.1931	80.0	40087.13	5.0644	210.1	29564.96	7.0482
6.3	28432.80	1.1969	17.0	39048.93	2.3041	90.2	39584.98	5.3438	220.0	28804.80	7.1191
6.7	29357.02	1.2542	18.5	39423.24	2.4151	100.0	38954.20	5.5816	230.3	28014.60	7.1832
7.2	30281.23	1.3205	19.9	39708.21	2.5139	110.1	38213.29	5.8007	240.4	27331.45	7.2490
7.7	31051.41	1.3828	22.4	40096.37	2.6801	120.1	37396.90	5.9933	250.3	26645.99	7.3034
8.3	31975.62	1.4569	25.5	40402.91	2.8705	130.5	36529.68	6.1746	259.2	26089.15	7.3541
8.9	32976.85	1.5321	29.3	40647.82	3.0863	140.6	35640.90	6.3306	270.3	25419.10	7.4128
9.4	33824.05	1.5946	33.2	40858.85	3.2938	150.2	34746.72	6.4606	280.2	24722.86	7.4433
9.9	34594.22	1.6550	38.2	41028.29	3.5404	160.2	33840.99	6.5846	289.3	24171.41	7.4783
10.7	35595.46	1.7453	44.6	40890.43	3.8191	170.3	32945.27	6.6986	300.5	23557.58	7.5243
11.6	36434.95	1.8385	51.8	40741.78	4.1083	180.2	32068.04	6.7982			

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P(OPh)}_2)(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{MeOH}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6}\text{cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	7604.03	0.5346	13.5	12136.68	1.1447	39.5	20661.74	2.5548	160.2	21972.02	5.3057
5.2	7540.55	0.5600	14.4	12904.82	1.2191	43.4	21007.09	2.7003	170.1	21810.14	5.4470
5.6	7350.10	0.5737	15.4	13679.31	1.2980	47.5	21228.64	2.8398	180.0	21632.39	5.5804
6.1	7223.14	0.5936	16.2	14389.04	1.3654	52.5	21462.89	3.0019	190.3	21430.52	5.7110
6.6	7159.66	0.6147	17.4	15164.16	1.4527	57.5	21648.90	3.1552	200.4	21214.68	5.8310
7.0	7223.14	0.6359	18.4	15838.35	1.5267	64.3	21831.72	3.3506	210.3	20979.79	5.9402
7.6	7413.59	0.6713	19.6	16470.00	1.6068	70.5	21963.13	3.5190	220.3	20732.84	6.0439
8.0	7604.03	0.6975	20.7	17002.61	1.6777	80.5	22131.36	3.7747	230.2	20482.72	6.1408
8.5	7921.45	0.7338	21.7	17406.36	1.7381	90.5	22238.65	4.0120	240.4	20218.00	6.2347
9.2	8302.34	0.7816	23.9	18032.30	1.8565	100.5	22300.86	4.2337	250.3	19958.99	6.3209
9.7	8810.20	0.8267	26.2	18640.46	1.9763	110.5	22328.79	4.4421	260.4	19707.60	6.4064
10.4	9445.03	0.8863	28.4	19168.00	2.0865	120.3	22319.90	4.6340	270.3	19460.65	6.4861
11.0	10079.85	0.9417	30.4	19563.50	2.1809	130.4	22278.64	4.8202	280.3	19199.11	6.5604
11.8	10651.19	1.0026	33.4	19988.19	2.3107	140.4	22204.37	4.9932	290.3	18950.26	6.6330
12.7	11393.94	1.0758	36.5	20368.45	2.4384	150.2	22101.53	5.1526	300.4	18716.64	6.7057

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{tbp})_2(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OBu})_2)(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{ MeOH}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	2654.10	0.3159	12.8	12891.32	1.1488	40.0	24524.73	2.8010	170.1	25997.31	5.9470
5.2	3126.59	0.3606	13.7	13867.79	1.2327	44.3	24993.28	2.9757	180.0	25724.85	6.0854
5.8	3362.83	0.3950	14.5	14907.26	1.3148	49.4	25358.67	3.1652	190.3	25424.03	6.2204
6.1	3599.07	0.4190	15.5	15962.48	1.4067	55.5	25698.07	3.3774	200.4	25101.95	6.3428
6.6	3835.32	0.4499	16.4	16970.45	1.4919	62.5	26002.83	3.6052	210.3	24754.67	6.4525
7.0	4307.80	0.4911	17.5	17800.45	1.5784	70.8	26203.63	3.8519	220.3	24385.35	6.5547
7.4	4859.04	0.5363	18.5	18627.31	1.6601	80.5	26536.74	4.1333	230.2	24000.27	6.6472
7.8	5252.78	0.5724	19.5	19280.13	1.7340	90.5	26723.37	4.3979	240.4	23601.80	6.7363
8.3	6119.00	0.6373	20.6	19910.89	1.8112	100.5	26832.04	4.6440	250.3	23248.23	6.8219
8.8	6748.99	0.6892	21.8	20475.52	1.8894	110.5	26867.48	4.8727	260.4	22968.67	6.9162
9.4	7772.71	0.7644	24.0	21191.33	2.0168	120.3	26840.70	5.0817	270.3	22623.76	6.9933
9.9	8638.93	0.8270	26.8	22157.57	2.1793	130.4	26752.50	5.2820	280.3	22262.30	7.0644
10.5	9820.15	0.9081	29.5	22822.99	2.3205	140.4	26613.91	5.4666	290.3	21919.75	7.1338
11.2	10843.87	0.9856	32.5	23436.43	2.4681	150.2	26450.11	5.6367	300.4	21562.24	7.1974
12.0	11946.34	1.0707	36.0	23990.82	2.6282	160.2	26234.34	5.7976			

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{tbp})_2(\mu\text{-O}_2\text{As}(\text{Me})_2)(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ MeOH}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	19107.72	0.8475	12.8	27812.59	1.6873	45.1	34239.92	3.5143	170.3	30818.42	6.4788
5.2	19338.01	0.8968	13.6	28382.55	1.7570	50.5	34560.02	3.7360	180.3	30097.04	6.5878
5.7	19568.29	0.9445	14.5	28941.00	1.8320	56.7	34868.60	3.9764	189.9	29412.51	6.6836
6.2	19971.30	0.9951	15.6	29545.50	1.9199	62.6	35095.43	4.1917	200.1	28684.80	6.7753
6.6	20489.44	1.0400	16.6	30038.32	1.9970	69.7	35311.90	4.4367	210.3	27983.00	6.8603
7.0	21007.59	1.0845	17.8	30501.20	2.0838	79.8	35418.41	4.7544	220.1	27304.80	6.9328
7.4	21525.74	1.1287	18.9	30895.56	2.1610	90.2	35342.99	5.0493	230.0	26661.73	7.0031
7.9	22101.46	1.1817	20.2	31270.93	2.2476	100.2	35086.22	5.3025	240.2	26020.95	7.0701
8.4	22849.89	1.2390	21.7	31810.96	2.3496	110.3	34693.01	5.5321	250.3	25415.30	7.1328
8.9	23598.33	1.2960	24.3	32081.54	2.4970	120.3	34189.25	5.7353	260.0	24851.09	7.1885
9.4	24289.19	1.3513	27.0	32551.91	2.6512	130.4	33603.17	5.9198	270.1	24280.55	7.2422
9.9	24980.05	1.4064	30.0	32940.52	2.8113	140.3	32946.85	6.0802	280.3	23721.53	7.2923
10.4	25728.49	1.4629	33.3	33302.07	2.9781	150.3	32260.59	6.2272	289.9	23155.02	7.3270
11.1	26419.35	1.5314	36.9	33612.96	3.1495	160.3	31538.64	6.3587	300.2	22517.13	7.3526
11.9	27167.78	1.6080	40.9	33936.51	3.3318						

Magnetische Daten von $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-CrO}_4)_2]$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	16676.17	0.7917	12.4	32895.89	1.8062	38.9	39792.64	3.5185	160.4	34005.21	6.6047
5.2	18113.93	0.8679	13.1	33520.42	1.8740	42.9	40020.88	3.7055	170.4	33122.79	6.7186
5.6	19506.76	0.9347	14.1	34221.32	1.9644	46.7	40168.70	3.8733	180.3	32269.12	6.8214
6.1	20764.80	1.0065	14.9	34827.88	2.0372	51.7	40289.57	4.0815	190.4	31421.74	6.9172
6.5	21977.91	1.0689	15.9	35451.51	2.1232	56.8	40343.48	4.2810	200.3	30609.85	7.0025
6.9	23056.23	1.1280	16.9	35978.09	2.2052	61.4	40352.47	4.4514	210.2	29816.84	7.0799
7.5	24449.06	1.2110	18.1	36494.33	2.2984	69.2	40259.91	4.7203	220.3	29041.35	7.1531
7.9	25617.24	1.2722	19.2	36926.56	2.3812	80.0	39975.06	5.0573	230.3	28293.71	7.2189
8.4	26785.41	1.3414	20.5	37348.45	2.4745	90.0	39532.05	5.3343	240.3	27579.33	7.2803
8.9	27773.87	1.4060	21.7	37630.16	2.5555	100.2	38941.22	5.5862	250.3	26893.70	7.3373
9.4	28762.33	1.4705	23.9	38052.50	2.6969	110.2	38248.40	5.8060	260.3	26235.47	7.3903
9.8	29616.00	1.5235	26.5	38588.97	2.8598	120.2	37474.70	6.0021	270.3	25616.79	7.4416
10.3	30514.60	1.5854	29.1	38949.75	3.0108	130.2	36637.66	6.1766	280.2	25041.68	7.4911
10.9	31323.34	1.6524	31.9	39275.95	3.1655	140.2	35778.60	6.3338	290.2	24489.04	7.5390
11.6	32177.01	1.7278	35.0	39532.50	3.3265	150.4	34884.94	6.4777	300.1	23997.96	7.5893

Magnetische Daten von $\text{Na}[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\mu\text{-MoO}_4)_2]$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	14280.86	0.7327	12.0	14523.36	1.1806	40.6	21541.24	2.6447	170.2	21842.42	5.4527
5.2	13747.36	0.7561	12.9	14979.25	1.2431	45.2	21743.00	2.8036	180.3	21657.15	5.5883
5.6	13553.36	0.7791	13.9	15478.80	1.3118	49.7	21908.38	2.9510	190.1	21457.82	5.7117
5.9	13359.37	0.7940	14.8	16085.04	1.3798	55.8	22056.79	3.1374	200.3	21253.64	5.8349
6.3	13165.37	0.8145	15.8	16656.85	1.4508	61.7	22172.70	3.3077	210.2	21011.63	5.9433
6.7	13019.87	0.8353	17.0	17253.88	1.5316	70.0	22298.32	3.5332	220.2	20773.98	6.0485
7.1	12971.37	0.8582	18.1	17808.23	1.6056	80.0	22395.80	3.7854	230.2	20525.17	6.1472
7.5	12825.87	0.8771	19.3	18296.62	1.6805	90.0	22451.58	4.0200	240.3	20284.13	6.2436
8.0	12825.87	0.9059	20.6	18775.80	1.7588	100.0	22471.95	4.2394	250.3	20028.05	6.3318
8.4	12874.37	0.9300	22.0	19186.59	1.8373	110.0	22464.67	4.4456	260.2	19753.55	6.4114
9.0	13019.87	0.9681	24.3	19729.78	1.9581	120.2	22427.81	4.6433	270.3	19438.78	6.4824
9.4	13165.37	0.9949	27.0	20239.03	2.0905	130.3	22364.28	4.8276	280.1	19137.12	6.5475
9.9	13407.87	1.0303	30.0	20704.14	2.2288	140.3	22268.73	4.9987	290.0	18831.57	6.6088
10.4	13747.36	1.0693	33.4	21044.60	2.3710	150.3	22148.94	5.1598	300.0	18528.45	6.6674
11.1	14086.86	1.1183	36.7	21318.63	2.5015	160.3	22006.35	5.3115			

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{P}(\text{OH})_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot \text{MeOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.7	9358.39	0.5931	12.7	15023.97	1.2353	43.7	24264.34	2.9121	170.2	24262.97	5.7469
5.2	9175.63	0.6177	13.6	15882.94	1.3144	49.8	24675.55	3.1349	180.2	23982.43	5.8790
5.6	9129.94	0.6395	14.5	16673.38	1.3905	55.9	24870.65	3.3345	190.2	23676.76	6.0013
6.1	9129.94	0.6674	15.5	17446.00	1.4706	61.7	24968.43	3.5101	200.3	23358.76	6.1171
6.5	9221.32	0.6924	16.4	18202.63	1.5451	70.3	25123.77	3.7584	210.3	23034.82	6.2243
6.9	9404.08	0.7204	17.6	18900.32	1.6311	80.3	25238.91	4.0260	220.3	22671.12	6.3201
7.5	9678.22	0.7619	18.7	19567.39	1.7107	90.1	25315.21	4.2710	230.2	22340.33	6.4132
7.9	10043.74	0.7966	19.9	20152.68	1.7909	100.1	25338.52	4.5039	240.3	21986.23	6.5003
8.4	10500.64	0.8399	21.2	20640.65	1.8707	110.3	25308.82	4.7250	250.3	21641.27	6.5819
8.9	11003.23	0.8850	22.8	21135.48	1.9631	120.4	25236.17	4.9295	260.2	21313.21	6.6597
9.4	11505.82	0.9300	25.4	21893.94	2.1089	130.3	25117.83	5.1161	269.4	21005.26	6.7273
9.9	12145.49	0.9806	28.1	22461.86	2.2468	140.4	24957.46	5.2937	280.4	20667.61	6.8079
10.4	12785.15	1.0312	30.9	22955.32	2.3818	150.3	24756.42	5.4551	290.3	20324.48	6.8693
11.1	13561.88	1.0972	35.0	23426.84	2.5608	160.3	24523.40	5.6071	300.1	20016.98	6.9313
11.9	14338.61	1.1682	38.9	23806.52	2.7215						

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{WO}_2)_2] \text{ClO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10^{-6} cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	7425.74	0.5170	12.5	8690.17	0.9321	49.1	16589.85	2.5524	170.1	17364.13	4.8602
4.9	7351.36	0.5367	13.4	9136.43	0.9895	54.3	16763.16	2.6981	180.0	17295.70	4.9898
5.6	7202.61	0.5680	14.5	9768.65	1.0643	59.3	16865.05	2.8281	190.0	17211.65	5.1141
6.2	7128.23	0.5945	15.9	10514.66	1.1563	63.9	16967.69	2.9447	199.9	17114.22	5.2308
6.6	7053.85	0.6102	17.3	11204.14	1.2451	70.8	17116.45	3.1132	210.0	16992.24	5.3421
7.1	6979.47	0.6295	18.8	11900.32	1.3376	80.2	17240.66	3.3254	220.0	16875.47	5.4490
7.6	7053.85	0.6548	20.7	12672.36	1.4484	90.1	17344.79	3.5353	230.1	16779.52	5.5568
8.0	7128.23	0.6753	23.7	13498.70	1.5996	100.2	17411.73	3.7354	240.2	16603.99	5.6477
8.6	7276.98	0.7075	26.8	14259.59	1.7482	110.1	17464.54	3.9215	250.0	16487.96	5.7416
9.2	7351.36	0.7355	29.7	15025.68	1.8892	120.1	17486.11	4.0982	260.0	16381.60	5.8364
9.7	7500.12	0.7628	33.0	15371.54	2.0142	130.0	17500.24	4.2655	270.0	16232.10	5.9204
10.3	7723.25	0.7976	36.6	15701.78	2.1439	140.0	17486.11	4.4248	279.9	16082.60	6.0001
10.9	7946.39	0.8323	40.1	16036.48	2.2678	150.0	17466.03	4.5774	290.1	15946.48	6.0826
11.6	8318.28	0.8785	44.8	16427.71	2.4261	160.1	17416.19	4.7223	300.0	15820.04	6.1609

T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}
[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$]	[μ_B]
4.6	14449.58	0.7291	14.1	20843.72	1.5331	48.9	26850.83	3.2405	170.1	25073.92	5.8404
5.4	14126.01	0.7811	14.8	21365.61	1.5903	54.6	26893.84	3.4269	180.3	24738.24	5.9726
6.6	14685.48	0.8804	15.9	22002.31	1.6727	58.8	26845.82	3.5531	190.2	24367.50	6.0882
7.6	15165.61	0.9601	17.0	22561.77	1.7514	63.9	26829.96	3.7029	200.1	24002.18	6.1977
8.0	15395.24	0.9925	18.5	23216.42	1.8534	71.1	26833.30	3.9062	210.1	23618.07	6.2996
8.3	15729.25	1.0218	19.9	23737.89	1.9437	80.1	26826.62	4.1455	220.3	23238.14	6.3986
8.5	16042.38	1.0443	22.6	24446.40	2.1020	90.2	26794.05	4.3964	230.1	22828.56	6.4815
9.1	16439.01	1.0938	26.1	25039.27	2.2862	100.2	26713.47	4.6268	240.3	22462.82	6.5703
9.6	17044.40	1.1439	29.9	25541.95	2.4714	110.4	26593.65	4.8457	250.2	22088.73	6.6483
10.1	17628.91	1.1933	33.3	25780.34	2.6203	120.3	26429.57	5.0426	260.3	21738.03	6.7271
10.5	18025.54	1.2303	36.0	25995.36	2.7358	130.1	26221.23	5.2233	270.1	21401.52	6.7993
11.4	18881.44	1.3120	38.8	26149.84	2.8486	140.2	25973.23	5.3966	280.4	21071.27	6.8741
12.3	19507.70	1.3853	41.6	26306.40	2.9584	150.4	25699.76	5.5599	290.1	20766.49	6.9412
13.2	20196.59	1.4602	44.5	26447.94	3.0680	160.2	25399.16	5.7045	300.3	20476.32	7.0127

T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}	T	χ	μ_{eff}
[K]	[$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	[μ_B]	[K]	[$10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$]	[μ_B]
4.5	6085.30	0.4680	12.4	5898.10	0.7648	49.1	14321.88	2.3715	170.1	16180.99	4.6917
5.8	5643.87	0.5117	13.4	6175.44	0.8135	54.4	14551.15	2.5161	180.0	16174.52	4.8254
5.6	5828.76	0.5109	14.6	6776.35	0.8895	59.3	14732.34	2.6433	190.3	16150.48	4.9578
6.2	5690.09	0.5312	15.5	7134.58	0.9404	63.9	14891.35	2.7587	200.4	16112.12	5.0816
6.6	5458.97	0.5368	17.3	8010.51	1.0528	70.2	15172.39	2.9186	210.1	16059.42	5.1947
7.1	5227.86	0.5448	18.8	8733.91	1.1459	80.1	15376.70	3.1385	220.4	15988.24	5.3087
7.7	5274.08	0.5699	20.7	9563.63	1.2583	89.8	15568.99	3.3439	230.2	15916.13	5.4132
8.2	5181.63	0.5829	23.5	10474.23	1.4031	100.4	15721.07	3.5529	239.9	15816.75	5.5088
8.8	5458.97	0.6198	26.4	11229.99	1.5398	110.2	15848.64	3.7374	250.0	15700.27	5.6028
9.4	5274.08	0.6297	29.8	12116.55	1.6993	120.4	15951.26	3.9191	260.3	15589.33	5.6968
9.9	5366.53	0.6518	34.3	12723.01	1.8682	129.9	16030.76	4.0809	270.1	15425.24	5.7724
10.2	5320.30	0.6588	36.8	13117.76	1.9649	140.3	16094.55	4.2496	280.4	15306.90	5.8588
10.8	5435.86	0.6852	40.4	13543.01	2.0918	150.2	16142.16	4.4035	290.2	15349.89	5.9687
11.5	5643.87	0.7205	44.8	13959.95	2.2365	159.8	16168.51	4.5457	300.5	15234.79	6.0509

[illegible]

Magnetische Daten von $[\text{Fe}_2(\text{tbpo})(\mu\text{-O}_2\text{PO}(\text{ONaphthyl}))_2] \text{ClO}_4 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ (s. Seite 204):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.6	36887.63	1.1649	16.0	28636.97	1.9143	59.5	27628.67	3.6259	180.0	23841.50	5.8584
5.7	33369.11	1.2334	17.5	28724.34	2.0050	63.3	27239.18	3.7135	190.0	23500.79	5.9758
6.5	32095.07	1.2917	18.9	28810.24	2.0868	70.7	26819.11	3.8941	200.1	23160.81	6.0881
7.2	30529.83	1.3259	20.8	28850.28	2.1907	80.0	26495.14	4.1173	210.1	22796.80	6.1891
7.8	29437.80	1.3551	23.9	28804.42	2.3464	90.1	26243.97	4.3487	220.2	22436.43	6.2859
8.4	29182.99	1.4002	27.0	28709.78	2.4899	100.0	26023.38	4.5621	230.2	22059.31	6.3728
9.2	28782.58	1.4553	29.4	28578.73	2.5922	110.2	25803.52	4.7688	240.3	21693.84	6.4569
9.7	28454.97	1.4857	33.3	28338.49	2.7472	120.1	25575.65	4.9564	250.2	21324.01	6.5322
10.3	28236.56	1.5251	37.1	28178.32	2.8915	130.1	25333.95	5.1342	260.1	20974.56	6.6054
10.9	28200.16	1.5679	40.3	27989.04	3.0035	140.1	25066.04	5.2996	270.1	20641.86	6.6775
11.7	28200.16	1.6244	45.4	27999.96	3.1885	150.1	24785.75	5.4547	280.0	20315.70	6.7449
12.6	28236.56	1.6868	49.2	28418.57	3.3440	160.2	24483.62	5.6008	290.0	20024.49	6.8149
13.5	28272.96	1.7472	54.7	28129.54	3.5080	170.0	24170.57	5.7325	300.0	19776.97	6.8884
14.8	28520.49	1.8373									

Magnetische Daten von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2] (\text{OTf})$ (s. Seite 227):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.3	325027.53	3.3433	14.1	150339.81	4.1174	71.3	33211.78	4.3518	190.7	12964.18	4.4466
5.9	288256.94	3.6880	15.1	141375.84	4.1320	81.4	29337.15	4.3702	200.8	12338.53	4.4514
6.3	276750.13	3.7342	17.1	127033.48	4.1681	91.1	26274.76	4.3753	210.6	11775.08	4.4534
6.9	264529.85	3.8207	18.9	114703.45	4.1639	101.1	23830.71	4.3896	220.6	11273.83	4.4598
7.4	253041.33	3.8698	23.4	94214.36	4.1990	111.1	21770.83	4.3982	230.6	10809.17	4.4648
7.9	242723.62	3.9161	28.2	79396.37	4.2316	121.1	20014.62	4.4028	240.6	10388.41	4.4710
8.4	231930.26	3.9473	32.5	69810.40	4.2597	131.0	18565.75	4.4103	250.4	9993.26	4.4735
9.0	221393.02	3.9919	38.1	60520.80	4.2943	141.0	17288.84	4.4154	260.7	9645.68	4.4845
9.7	207453.13	4.0117	45.3	51242.17	4.3087	150.9	16238.77	4.4269	270.0	9327.37	4.4879
10.3	197830.58	4.0369	50.1	46485.78	4.3158	160.9	15214.32	4.4247	278.9	9041.98	4.4909
10.9	188427.55	4.0529	54.4	43083.13	4.3294	170.9	14405.73	4.4373	289.0	8738.31	4.4941
12.0	173133.92	4.0763	60.2	39003.61	4.3334	180.9	13630.07	4.4407	298.9	8460.24	4.4971
13.1	160840.47	4.1050									

Magnetische Daten von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{OAc})_2(\text{tmen})_2]$ (s. Seite 227):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	464489.23	4.0892	14.6	170524.77	4.4628	70.4	35474.14	4.4697	190.8	13427.31	4.5271
5.3	420717.49	4.2235	15.7	158643.57	4.4638	81.3	30855.40	4.4797	200.8	12788.02	4.5324
5.9	391485.94	4.2931	17.9	139035.20	4.4620	91.2	27571.94	4.4851	210.5	12202.29	4.5330
6.5	365282.65	4.3582	19.7	126280.88	4.4611	101.2	24901.00	4.4899	220.6	11680.15	4.5401
7.3	334389.37	4.4190	25.1	98887.42	4.4560	111.2	22718.72	4.4956	230.6	11191.48	4.5437
7.8	313905.42	4.4258	30.4	81591.94	4.4545	121.2	20891.23	4.5006	240.5	10749.67	4.5477
8.4	293797.88	4.4433	35.6	69858.91	4.4604	131.1	19344.89	4.5043	250.4	10344.67	4.5521
9.1	270273.88	4.4357	41.2	60379.81	4.4610	141.0	18009.42	4.5070	260.3	9966.46	4.5551
9.8	252892.81	4.4527	45.3	54855.16	4.4586	151.1	16858.03	4.5142	270.0	9625.06	4.5596
10.5	236797.61	4.4599	49.5	50121.54	4.4551	160.9	15888.62	4.5223	279.6	9317.13	4.5651
11.1	223838.35	4.4583	53.8	46199.46	4.4591	171.0	14943.52	4.5213	289.7	9005.98	4.5686
12.3	202017.64	4.4585	60.3	41281.46	4.4625	180.5	14153.62	4.5208	299.4	8728.05	4.5722
13.5	184280.74	4.4612	65.4	38104.92	4.4650						

Magnetische Daten von $[\text{Ni}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-glut})(\text{tmen})_2] (\text{OTf})$ (s. Seite 227):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]
4.4	488204.6	4.1455	13.0	200515.4	4.5666	48.7	51344.5	4.4726	180.4	13944.2	4.4860
4.9	465362.8	4.2711	13.9	188512.5	4.5785	53.1	46879.2	4.4625	190.2	13155.2	4.4740
5.3	434792.4	4.2936	14.9	175803.5	4.5777	57.9	43073.3	4.4667	201.5	12290.0	4.4510
5.7	412809.3	4.3387	16.0	164124.9	4.5834	62.5	39775.9	4.4596	211.3	11819.6	4.4699
6.1	394261.0	4.3863	17.3	151759.4	4.5830	70.8	35376.0	4.4763	221.4	11256.8	4.4652
6.7	371590.9	4.4629	18.8	139737.4	4.5844	80.0	31095.2	4.4610	231.2	10606.3	4.4292
7.2	349951.2	4.4897	20.3	128745.8	4.5726	89.9	27670.6	4.4610	241.7	10266.6	4.4555
7.7	330372.5	4.5112	22.1	117506.1	4.5580	100.0	24892.6	4.4625	252.4	9734.6	4.4335
8.3	307702.4	4.5201	25.2	103161.2	4.5604	110.0	22704.6	4.4699	260.7	9366.4	4.4198
8.9	287150.4	4.5216	27.6	92722.6	4.5247	120.1	20609.3	4.4499	271.1	9085.3	4.4389
9.4	274384.1	4.5424	30.2	85676.0	4.5497	129.7	19282.6	4.4730	281.5	8678.5	4.4209
10.1	256494.2	4.5524	33.0	77829.0	4.5329	140.3	17863.1	4.4777	290.8	8431.7	4.4289
10.7	243813.8	4.5684	35.8	71342.3	4.5202	149.9	16463.7	4.4433	300.4	8170.5	4.4312
11.4	228137.5	4.5614	39.7	63754.7	4.4998	159.8	15670.1	4.4758	310.2	7888.0	4.4243
12.1	215352.1	4.5658	44.4	56912.4	4.4961	170.4	14692.0	4.4753			

Magnetische Daten von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2] (\text{OTf})$ (s. Seite 230):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]
4.5	1053324.3	6.1570	13.1	464539.4	6.9763	45.3	152328.2	7.4288	180.1	41773.1	7.7568
4.9	1010771.2	6.2937	13.9	441255.6	7.0038	49.9	139123.4	7.4513	190.1	39517.0	7.7511
5.5	936102.5	6.4169	14.9	415295.6	7.0348	56.1	127781.2	7.5717	200.2	37376.0	7.7358
5.9	880435.6	6.4455	16.0	390968.1	7.0731	61.9	117480.2	7.6262	210.3	35505.3	7.7276
6.4	838150.2	6.5498	17.2	367818.1	7.1131	70.8	103079.0	7.6398	220.3	33760.3	7.7124
7.0	793188.4	6.6637	18.4	344927.8	7.1245	80.3	92076.8	7.6897	230.2	32200.0	7.6995
7.5	750367.7	6.7088	19.7	321614.6	7.1184	90.3	82597.3	7.7234	240.3	30749.5	7.6873
8.0	716914.0	6.7726	21.2	299382.6	7.1246	100.3	74911.0	7.7518	250.3	29430.1	7.6755
8.5	671684.6	6.7573	23.0	278526.2	7.1577	110.4	68490.6	7.7764	260.2	28244.5	7.6665
9.1	638766.2	6.8182	25.2	257771.5	7.2077	120.3	62950.7	7.7824	270.3	27064.2	7.6489
9.7	607988.8	6.8677	27.8	237145.3	7.2612	130.3	58216.3	7.7889	280.1	26049.9	7.6390
10.3	575070.4	6.8827	30.5	217538.8	7.2845	140.1	54151.0	7.7894	290.2	25067.7	7.6276
10.9	546434.0	6.9018	33.9	198499.6	7.3360	150.2	50430.9	7.7833	300.1	24141.7	7.6120
11.6	518065.3	6.9327	37.1	182701.5	7.3627	160.3	47184.6	7.7776	309.8	23304.0	7.5986
12.3	492105.2	6.9576	41.0	166930.1	7.3984	170.3	44358.4	7.7728			

Magnetische Daten von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{OAc})_2(\text{tmen})_2] (\text{OTf})$ (s. Seite 230):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_{B}]
4.6	451380.8	4.0750	13.3	263477.8	5.2939	42.0	113267.4	6.1682	170.5	35984.3	7.0048
5.0	443533.3	4.2114	14.3	252970.9	5.3788	45.7	105883.4	6.2209	180.4	34216.9	7.0262
5.3	433506.0	4.2866	15.4	240894.5	5.4469	50.3	98022.9	6.2795	190.4	32600.8	7.0457
5.7	422170.8	4.3869	16.5	229799.1	5.5068	55.3	90657.6	6.3320	200.4	31133.3	7.0638
6.1	409527.7	4.4698	17.5	220425.8	5.5543	61.5	83571.8	6.4113	210.3	29787.0	7.0780
6.7	395576.6	4.6040	18.6	210921.6	5.6014	70.5	74470.9	6.4799	220.4	28530.6	7.0915
7.2	382061.6	4.6904	19.7	201504.7	5.6345	80.2	67416.9	6.5758	230.3	27418.0	7.1063
7.7	369854.4	4.7724	21.0	191390.2	5.6696	90.3	61446.7	6.6615	240.2	26348.5	7.1145
8.3	356557.3	4.8650	22.6	181275.7	5.7240	100.4	56420.4	6.7308	249.8	25408.6	7.1247
9.0	342649.9	4.9662	24.6	171553.5	5.8096	110.5	52177.6	6.7905	260.3	24453.8	7.1349
9.6	326955.0	5.0102	27.1	160349.1	5.8952	120.4	48592.2	6.8403	270.3	23608.5	7.1439
10.3	313483.5	5.0817	29.8	148159.4	5.9423	130.4	45445.8	6.8844	280.3	22796.2	7.1486
11.0	295739.5	5.1007	32.5	139265.6	6.0165	140.5	42642.5	6.9221	290.2	22087.8	7.1599
11.7	287150.9	5.1836	35.2	129676.4	6.0420	150.5	40174.9	6.9538	300.0	21407.2	7.1667
12.5	274856.6	5.2419	38.8	120803.1	6.1226	160.4	37980.2	6.9801	309.1	20806.0	7.1717

Magnetische Daten von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-AA})(\text{urea})(\text{tmen})_2] (\text{OTf})$ (s. Seite 230):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	89044.4	1.7701	13.5	149346.9	4.0155	42.4	102558.2	5.8972	170.3	37214.3	7.1194
4.7	90592.6	1.8453	14.3	149681.4	4.1374	46.8	97007.2	6.0257	180.2	35335.5	7.1361
5.1	95665.2	1.9753	15.2	149549.2	4.2638	51.8	91425.9	6.1543	190.3	33603.6	7.1514
5.6	101188.9	2.1288	16.2	148880.1	4.3919	56.5	86622.5	6.2563	200.2	32046.1	7.1631
6.0	105856.9	2.2538	17.3	147682.0	4.5203	62.4	81569.4	6.3802	210.3	30580.4	7.1717
6.5	110135.9	2.3928	18.4	146076.2	4.6364	71.1	74327.9	6.5011	220.3	29260.1	7.1800
7.0	115815.3	2.5463	19.6	144033.2	4.7516	80.1	68475.8	6.6231	230.1	28060.4	7.1860
7.6	120716.6	2.7088	20.8	141953.6	4.8594	90.2	62899.9	6.7361	240.3	26894.2	7.1893
8.1	124995.6	2.8456	22.3	138483.7	4.9697	100.2	58133.1	6.8254	250.3	25852.5	7.1938
8.7	130830.6	3.0171	24.4	134575.1	5.1246	110.2	53985.6	6.8978	260.4	24859.8	7.1953
9.3	134876.2	3.1673	26.7	129364.9	5.2559	120.4	50236.4	6.9551	270.2	23993.8	7.2007
10.0	139077.4	3.3351	29.1	124387.2	5.3804	130.3	47063.8	7.0032	280.3	23133.4	7.2013
10.6	142189.3	3.4719	32.2	118973.9	5.5352	140.5	44118.3	7.0409	290.2	22349.9	7.2022
11.2	144756.7	3.6009	35.4	113229.2	5.6619	150.2	41628.7	7.0715	300.1	21624.8	7.2043
11.9	147012.9	3.7405	38.8	107936.5	5.7873	160.2	39309.5	7.0967	309.9	20929.3	7.2022
12.7	148335.5	3.8815									

Magnetische Daten von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-AA})_2(\text{tmen})_2] (\text{OTf}) - \text{ZFC}$ (s. Seite 230):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	1929982.5	8.3342	13.1	661523.5	8.3251	41.5	203600.3	8.2204	170.2	48305.0	8.1088
4.8	1886660.8	8.5103	14.0	618635.1	8.3226	45.9	183657.2	8.2109	180.2	45315.9	8.0813
5.3	1761027.9	8.6397	14.9	579862.1	8.3126	50.4	166514.8	8.1926	190.3	42504.3	8.0429
5.7	1650557.6	8.6743	15.9	543255.3	8.3115	56.2	151519.0	8.2524	200.3	40045.8	8.0094
6.1	1557416.0	8.7166	17.0	508489.7	8.3147	61.9	138394.7	8.2772	210.3	37840.7	7.9777
6.7	1438281.4	8.7789	18.2	475586.8	8.3201	70.9	120242.9	8.2572	220.3	35917.2	7.9550
7.2	1338641.5	8.7797	19.4	442142.5	8.2825	80.3	106509.9	8.2705	230.3	34021.9	7.9160
7.7	1256763.5	8.7973	20.7	411111.2	8.2498	90.3	95025.3	8.2841	240.3	32442.8	7.8962
8.2	1182683.4	8.8068	22.3	380638.7	8.2393	100.4	85386.2	8.2802	250.4	30887.6	7.8648
8.6	1095173.6	8.6790	24.4	350709.9	8.2727	110.5	77495.2	8.2756	260.4	29544.6	7.8440
9.2	987952.4	8.5259	26.5	318838.2	8.2203	120.4	70808.5	8.2572	270.3	28286.1	7.8197
9.7	921886.9	8.4568	29.1	292264.6	8.2473	130.4	65061.9	8.2372	280.2	27081.8	7.7903
10.3	859287.0	8.4133	31.3	270372.0	8.2268	140.3	60127.5	8.2138	290.1	25948.9	7.7591
10.9	806434.6	8.3845	34.2	247134.3	8.2216	150.3	55654.6	8.1792	300.1	24969.8	7.7414
11.6	754448.5	8.3661	37.6	224860.4	8.2230	160.1	51788.1	8.1431	309.6	24070.9	7.7202
12.3	707661.1	8.3434									

Magnetische Daten von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-AA})_2(\text{tmen})_2] (\text{OTf}) - \text{FC}$ (s. Seite 230):

T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	1366884.4	7.0138	11.0	656253.1	7.5982	26.2	273118.4	7.5649	81.2	91480.8	7.7077
4.9	1310709.7	7.1669	11.6	623316.8	7.6044	28.0	256479.5	7.5785	88.6	84198.2	7.7241
5.2	1252766.2	7.2180	12.2	592210.3	7.6015	29.9	239523.4	7.5681	96.2	77702.4	7.7319
5.5	1192992.9	7.2440	12.8	564946.3	7.6048	32.2	221701.2	7.5560	103.1	72841.3	7.7499
6.0	1118581.3	7.3264	13.4	541159.0	7.6154	34.5	206953.0	7.5566	110.5	68022.8	7.7533
6.4	1063687.4	7.3786	14.1	514749.0	7.6188	37.0	193479.7	7.5666	120.2	62454.1	7.7484
6.8	1016722.7	7.4359	14.8	491327.6	7.6260	39.4	182000.7	7.5729	140.2	53482.1	7.7439
7.1	974637.4	7.4393	15.5	467174.3	7.6100	42.4	169564.2	7.5828	160.2	46504.4	7.7189
7.5	934381.9	7.4864	16.3	445247.2	7.6186	45.3	159097.8	7.5921	180.2	40917.5	7.6791
7.9	901445.6	7.5468	17.2	419660.6	7.5979	48.2	149741.5	7.5976	200.2	36550.3	7.6499
8.4	859970.3	7.6008	18.0	399057.1	7.5794	50.9	141556.2	7.5911	220.2	32878.6	7.6093
8.8	816055.2	7.5785	19.0	379325.8	7.5921	55.0	132523.1	7.6350	240.2	29981.4	7.5891
9.2	780679.1	7.5790	19.9	359515.2	7.5642	58.9	124722.1	7.6649	260.0	27413.6	7.5500
9.6	749572.6	7.5862	21.1	338991.0	7.5634	62.8	117335.8	7.6767	280.6	25156.8	7.5137
10.0	720295.9	7.5899	22.5	316746.8	7.5497	67.7	109833.6	7.7115	300.5	23345.3	7.4903
10.5	686139.7	7.5907	24.3	296265.3	7.5879	74.7	98995.1	7.6904			

Magnetische Daten von **[CoNi(μ -OAc)₃(urea)(tmen)₂] (OTf)** (s. Seite 236):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	569316.9	4.5265	12.9	291195.9	5.4811	41.3	108162.6	5.9771	170.2	30006.9	6.3910
5.1	545583.9	4.7173	13.7	277364.0	5.5127	45.1	99952.5	6.0043	180.2	28356.7	6.3927
5.4	520367.6	4.7406	14.6	263828.8	5.5503	49.4	92172.5	6.0345	190.3	26851.1	6.3926
5.7	508130.3	4.8129	15.6	250256.5	5.5877	55.2	84329.5	6.1015	200.3	25479.1	6.3887
6.2	487734.8	4.9178	16.7	236313.4	5.6180	61.5	77035.3	6.1555	210.2	24236.8	6.3831
6.6	471789.2	4.9903	17.9	223779.4	5.6600	70.3	67994.5	6.1829	220.3	23090.9	6.3783
7.0	451764.4	5.0290	19.1	210911.6	5.6761	80.3	60437.0	6.2300	230.2	22097.1	6.3782
7.3	439156.3	5.0635	20.4	198359.1	5.6888	90.4	54485.2	6.2763	239.9	21125.6	6.3665
7.8	421727.4	5.1291	22.0	185836.2	5.7182	100.3	49527.3	6.3031	250.1	20250.4	6.3643
8.3	405781.8	5.1900	24.2	172779.4	5.7827	110.3	45429.6	6.3305	260.3	19423.4	6.3589
8.8	388352.8	5.2280	26.2	160052.6	5.7911	120.2	41873.4	6.3445	270.3	18670.7	6.3531
9.4	372407.2	5.2912	28.9	148163.8	5.8519	130.1	38866.0	6.3592	280.1	18010.6	6.3518
10.0	354607.5	5.3254	31.6	136846.1	5.8808	140.2	36184.9	6.3697	290.2	17354.2	6.3464
10.7	338291.1	5.3804	34.4	126893.1	5.9085	149.9	33930.2	6.3778	299.9	16794.3	6.3467
11.4	321603.8	5.4149	37.9	116862.2	5.9516	160.2	31809.1	6.3839	310.2	16182.4	6.3361
12.1	306770.7	5.4485									

Magnetische Daten von **[CoNi(μ -OAc)₂(μ -H₂O)(OAc)₂(tmen)₂] (s. Seite 236):**

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.5	409152.2	3.8373	13.3	216126.1	4.7947	41.9	84475.3	5.3205	170.3	25265.1	5.8661
4.9	399596.4	3.9572	14.1	207471.3	4.8369	46.3	77625.1	5.3613	180.3	24001.0	5.8829
5.3	385672.3	4.0432	15.0	197942.9	4.8730	50.8	71353.9	5.3842	190.2	22848.9	5.8955
5.8	367652.9	4.1296	16.0	188086.8	4.9059	56.6	65724.1	5.4544	200.3	21789.6	5.9080
6.3	352909.8	4.2168	17.1	178749.5	4.9442	62.4	60774.3	5.5072	210.3	20844.9	5.9211
6.7	342262.0	4.2825	18.3	169991.0	4.9879	70.6	54251.8	5.5346	220.4	19957.6	5.9312
7.2	328883.9	4.3518	19.5	160803.8	5.0078	80.3	48725.8	5.5939	230.3	19144.0	5.9380
7.7	316598.0	4.4155	20.8	151766.8	5.0246	89.9	44330.2	5.6456	240.4	18406.8	5.9489
8.2	305131.1	4.4733	22.4	142639.7	5.0550	100.1	40434.2	5.6895	250.4	17732.5	5.9591
8.8	293118.1	4.5419	24.4	133927.6	5.1122	110.2	37242.6	5.7291	260.4	17066.3	5.9617
9.3	281378.2	4.5747	26.4	124421.0	5.1254	120.2	34528.7	5.7613	270.3	16490.2	5.9706
10.0	269365.3	4.6414	29.1	115796.3	5.1913	130.3	32115.2	5.7851	280.2	15936.0	5.9759
10.6	258444.4	4.6808	31.8	107196.1	5.2213	140.4	30081.2	5.8118	290.1	15436.4	5.9845
11.2	248069.6	4.7138	34.6	99658.0	5.2514	150.3	28265.6	5.8289	300.0	14961.3	5.9914
11.9	237148.8	4.7508	38.0	91969.7	5.2868	160.4	26693.0	5.8517	309.9	14491.7	5.9931
12.6	227047.0	4.7832									

Magnetische Daten von **[CoNi(μ -OAc)₂(μ -AA)(urea)(tmen)₂] (OTf)** (s. Seite 236):

T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]	T [K]	χ [10 ⁻⁶ cm ³ /mol]	μ_{eff} [μ_B]
4.4	206538.1	2.6959	13.3	146606.1	3.9489	45.9	70034.8	5.0704	180.2	24222.1	5.9083
4.8	197613.3	2.7543	14.2	142943.5	4.0291	50.4	65116.5	5.1232	190.1	23125.7	5.9295
5.3	188236.5	2.8247	15.2	139057.2	4.1115	55.2	60664.8	5.1751	200.3	22088.6	5.9485
5.8	182757.3	2.9116	16.3	134804.9	4.1920	61.7	56600.1	5.2848	210.1	21165.1	5.9635
6.3	179368.2	3.0062	17.5	130518.2	4.2740	70.2	51030.5	5.3526	220.2	20315.5	5.9814
6.9	176091.9	3.1173	18.7	126113.9	4.3429	80.3	46242.7	5.4495	230.3	19515.1	5.9953
7.5	172985.2	3.2212	20.1	121210.9	4.4142	90.4	42313.6	5.5310	240.4	18785.3	6.0097
8.0	170443.3	3.3023	21.4	116357.0	4.4625	100.3	39059.4	5.5975	250.3	18117.6	6.0223
8.6	167506.0	3.3943	23.2	110960.9	4.5374	110.1	36325.4	5.6556	260.2	17495.7	6.0339
9.1	165133.6	3.4667	25.6	104486.4	4.6252	120.0	33904.4	5.7042	270.2	16907.1	6.0444
9.7	162535.2	3.5509	28.5	97792.2	4.7212	130.1	31767.0	5.7492	280.1	16345.1	6.0510
10.3	159710.9	3.6271	31.3	92020.4	4.7995	140.1	29943.0	5.7922	290.0	15839.5	6.0611
10.9	156660.6	3.6955	34.5	85988.8	4.8709	150.1	28271.6	5.8257	300.0	15350.9	6.0689
11.7	153553.9	3.7906	37.8	80721.5	4.9399	160.2	26767.9	5.8562	310.0	14892.8	6.0764
12.5	149995.2	3.8723	41.6	75189.8	5.0016	170.1	25447.3	5.8837			

Wissenschaftliche Publikationen in referierten Journalen (Stand 01/00)

1. *Linear Trinuclear Copper(II) Complexes Derived from Acyclic Hexadentate Schiff Base Ligands*
N.A. Bailey, D.E. Fenton, Q.-Y. He, N. Terry, W. Haase, R. Werner
Inorg. Chim. Acta **1995**, 235, 273 - 279.
2. *Magnetic and NIR-Spectroscopic Studies on Mixed-Valent Fe(II)/Fe(III)-Compounds*
P. Fleischhauer, R. Werner, M. Behlendorf, W. Haase, S.K. Dutta, K. Nag
In: „Current Trends in Coordination Chemistry“ Editors: G. Ondrejovic and A. Sivota, Slovak Technical University Press, Bratislava, **1995**, 325 - 330.
3. *Recent Results on Liquid Crystalline Metallopolymers*
W. Haase, E.A. Soto Bustamante, S. Großmann, R. Werner, Y.G. Galyametdinov,
ACS-National Meeting, New Orleans: 23.-29.03.96,
Polymer Preprints **1996**, 37, 64 - 65.
4. *Model Compounds for Iron Proteins. Structures, Magnetic, Spectroscopic and Redox Properties of $Fe^{III}M^{II}$ and $[Co^{III}Fe^{III}]_2O$ Complexes with $(\mu$ -Carboxylate) bis $(\mu$ -phenoxo)dimetallate and $(\mu$ -Oxo)diiron(III) Cores*
S.K. Dutta, R. Werner, U. Flörke, S. Mohanta, K.K. Nanda, W. Haase, K. Nag
Inorg. Chem. **1996**, 35, 2292 - 2297.
5. *Structural and Functional Models for the Dinuclear Copper Active Site in Catechol Oxidases: Syntheses, X-ray Crystal Structures, Magnetic and Spectral Properties, and X-ray Absorption Spectroscopic Studies in Solid State and in Solution*
F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.F. Notling, B. Krebs
Inorg. Chem. **1996**, 35, 3409 - 3419.
6. *Magnetic Investigations on a Valence-Delocalized Dinuclear Fe(II)-Fe(III) Complex*
C. Saal, S. Mohanta, K. Nag, S.K. Dutta, R. Werner, W. Haase
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1996**, 100, 2086 - 2090.
7. *Valenzdelokalisierte und valenzdefinierte Fe(II)-Fe(III)-Komplexe: der drastische Einfluß der Liganden*
S.K. Dutta, J. Ensling, R. Werner, U. Flörke, W. Haase, P. Gülich, K. Nag
Angew. Chem. **1997**, 109, 107 - 110.
8. *Crystal Structure and Spin Crossover Studies on bis(2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine iron (II) perchlorate*
R. Boca, P. Baran, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, F. Renz, W. Linert, I. Svoboda, R. Werner
Inorg. Chim. Acta. **1997**, 260, 129 - 137.

9. *Clusters as Ligands, Part 3¹. Generation of Tricobalt Cluster Carboxylate Bridged Iron-Cobalt and Manganese-Cobalt Mixed-Metal Alkoxide Cubes from Iron and Manganese Tricobalt Cluster Metal Carboxylates*
X. Lei, M. Shang, T. Fehlnner, R. Werner, W. Haase, D. Hautot, G. J. Long
J. Organometallic Chemistry **1997**, 541, 57 - 70.
10. *Macrocyclic Cu^{II}₂, Cu^{II}₄, Ni^{II}₃, and Ni^{II}₄ Complexes: Magnetic Properties of Tetranuclear Systems*
S. Mohanta, K.K. Nanda, R. Werner, W. Haase, A.K. Mukherjee, S.K. Dutta, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4656 - 4664.
11. *From Tetranuclear μ_4 -Oxo to μ_4 -Peroxo Copper(II) Complexes*
J. Reim, R. Werner, W. Haase, B. Krebs
Chemistry-A European Journal **1998**, 4, 289 - 298.
12. *Hydroxamate-Bridged Dinuclear Nickel Complexes as Models for Urease Inhibition*
M. Arnold, D.A. Brown, O. Deeg, W. Errington, W. Haase, K. Herlihy, T.J. Kemp, H. Nimir, R. Werner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2920 - 2925.
13. *Spin Crossover in Bis(2,6-Bis(Benzimidazol-2-yl)Pyridine) Iron(II) Tetraphenylborate*
R. Boca, P. Baran, M. Boca, L. Dlhán, H. Fuess, W. Haase, W. Linert, B. Papankova, R. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 278, 190 - 196.
14. *Crystal Structure, Spectral and Magnetic Properties of a New (μ -acetate)(μ -alkoxide) Dicopper(II) Complex as a Model for Tyrosinase*
A. Neves, L.M. Rossi, I. Vencato, V. Drago, W. Haase, R. Werner
Inorg. Chim. Acta **1998**, 281, 111 - 115.
15. *Manganese(III)-porphyrin-TCNE-Systems with three-dimensional magnetic ordering at ~ 20 K*
K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Balanda, W. Haase
J. Magn. Magn. Mater. **1999**, 196-197, 564 - 565.
16. *High-Temperature Spin Crossover with a Deprotonated Bis(benzimidazole)pyridine Iron(II) Complex*
M. Vrbová, R. Boca, F. Renz, R. Werner, W. Haase
In: „Coordination Chemistry at the Turn of the Century“, Editors: G. Ondrejovic, A. Sirota, Slovak Technical University Press, Bratislava, **1999**, 459 - 464.

-
17. *A New Dinucleating N,O Donor Ligand (H₂BPClNOL) and the Structural and Magnetic Properties of two Diiron Complexes with the di- μ -Alkoxo Motif*
A. Horn Junior., A. Neves, I. Vencato, V. Drago, R. Werner, W. Haase
J. Braz. Chem., im Druck.
 18. *Magneto-Structural Correlation for Binuclear Octahedral Vanadium (IV)-Oxo Complexes. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of A V^{IV}O²⁺ Complex with a New Ligand Derived from Glycerine*
A.S. Ceccato, A. Neves, M.A. de Brito, S.M. Drechsel, A.S. Mangrich, R. Werner, W. Haase, A.J. Bortoluzzi
Inorg. Chim. Acta, im Druck.
 19. *A new bis-(μ -alkoxo)diiron(III) complex and its implication on the number of Fe(III)-phenolate bonds and the redox potential in uteroferrin*
A. Neves, L.M. Rossi, I. Vencato, W. Haase, R. Werner
J. Chem. Soc., Dalton Trans., im Druck.
 20. *Electron delocalization / localization in mixed-valence iron dimers.*
S.M. Ostrovsky, R. Werner, K. Nag, W. Haase
Chem. Phys. Lett., im Druck.
 21. *Two-Step Spin Crossover in Bis(2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine) Iron(II) Perchlorate and its Cooperativeness*
R. Boca, M. Boca, L. Dlhán, K. Falk, H. Fuess, W. Haase, R. Jaroosciak, B. Papankova, F. Renz, M. Vrbova, R. Werner
Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
 22. *Synthesis, Structure and Properties of New Diiron (III) Complexes with Catalase- and Peroxidase-Activity*
M. Schmidt, R. Werner, R. Than, L. Westerheide, B. Eulerling, U. Pinkernell, D. Harms, U. Karst, W. Haase, B. Krebs
Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
 23. *Corona-Charged Thin Films Composed from Antiferroelectric Solid Mixtures of Achiral Side-Chain Liquid Crystalline Polymers and their Monomers*
S.V. Yablonskii, T. Weyrauch, S. Großmann, R. Werner, E.A. Soto Bustamante, W. Haase, S.G. Yudin, L.M. Blinov
Ferroelectrics, zur Veröffentlichung eingereicht.
 24. *Antiferroelectricity in achiral mesogenic mixtures of organic materials*
E.A. Soto Bustamante, S.V. Yablonskii, R. Werner, T. Weyrauch, P.A. Navarrete-Encina, W. Haase
Chem. Phys. Lett., zur Veröffentlichung eingereicht.

25. *Investigations of new achiral polymeric liquid crystalline mixtures using a pyroelectric modulation technique*
E.A. Soto Bustamante, P.A. Navarrete-Encina, T. Weyrauch, R. Werner, S.V. Yablonskii
Ferroelectrics, zur Veröffentlichung eingereicht.
26. *Synthesis, reactivity and magnetochemical studies on some copper(II) complexes derived from N-salicylidenearyldrazines. X-ray structure of [mononitrato (N-salicylidenatobenzoyldrazine)] copper(II) monohydrate*
M.F. Iskander, T.E. Khalil, R. Werner, W. Haase, I. Svoboda, H. Fuess
Polyhedron, zur Veröffentlichung eingereicht.
27. *Synthesis, characterization and magnetochemical studies on some imidazole and imidazolate ternary copper(II) complexes derived from N-salicylidene-p-chlorobenzoyldrazines. X-ray crystal and molecular structures of [(N-salicylidenearyldrazine)imidazole] copper(II) monohydrate and dimeric [(N-salicylidene-p-methylbenzoyldrazine)imidazole] copper(II) hemihydrate*
M.F. Iskander, T.E. Khalil, R. Werner, W. Haase, I. Svoboda, H. Fuess
Polyhedron, zur Veröffentlichung eingereicht.

Lebenslauf

Name	Werner
Vorname	Rüdiger
Geburtsdatum	5. April 1970
Geburtsort	Frankfurt am Main
Eltern	Franz Werner, Kaufmann und Erna Werner, geb. Zippenfennig, Kauffrau
Verheiratet seit	19. September 1997
mit	Katja Werner, geb. Neuner
Kind	Ann-Kathrin (20.09.1998)
August 1976 – Juli 1980	Grundschule: Trinkbornschule in Rödermark / Ober-Roden
August 1980 – Juli 1982	Förderstufe: Adolf-Reichwein-Schule in Heusenstamm
August 1982 – Juni 1989	Gymnasium: Adolf-Reichwein-Gymnasium in Heusenstamm
Oktober 1989 – Dezember 1994	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt mit Abschluß Diplom-Ingenieur der Chemie
Juni 1994 – Dezember 1994	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Haase Fachgebiet Physikalische Chemie
April 1995 – April 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand bei Prof. Dr. W. Haase am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt

Rüdiger Werner
Marienstraße 19
63322 Rödermark

Rödermark, 14. Februar 2000

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Rüdiger Werner
Marienstraße 19
63322 Rödermark

Rödermark, 14. Februar 2000

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.